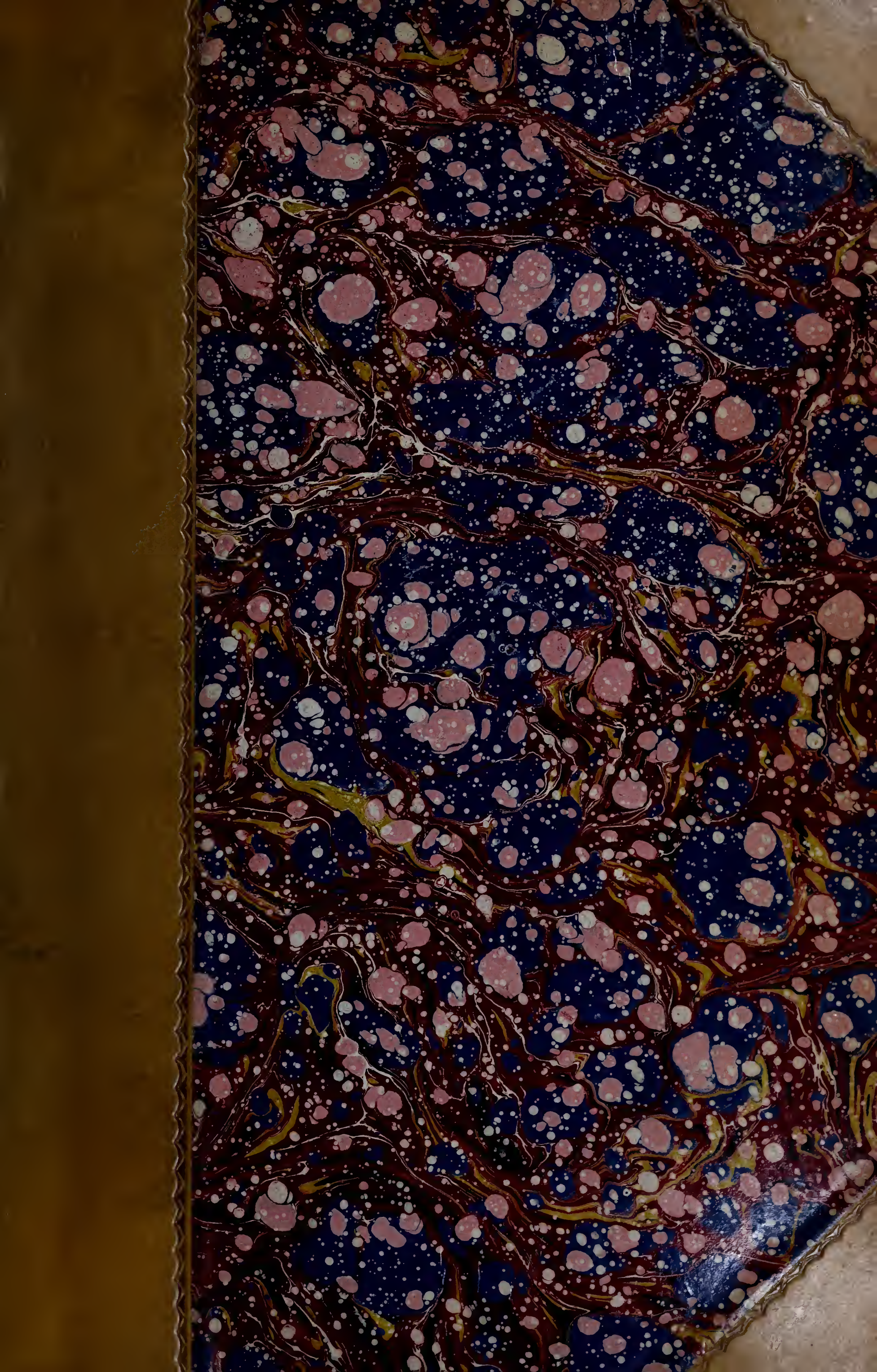


COMMENTAR

zur

siebenten Ausgabe

der

österreichischen Pharmacopoe.

Ein Handbuch

für

Apotheker, Sanitätsbeamte und Aerzte

bearbeitet von

Dr. Fr. C. Schneider
Ministerialrath a. D. und emer. Professor

und

Dr. Aug. Vogl
Hofrath und o. ö. Universitätsprofessor.

Erster Band:

Chemische und pharmaceutische Präparate.

Mit 26 Abbildungen im Text.

WIEN
Druck und Verlag von Carl Gerold's Sohn
1890.

COMMENTAR

zur

siebenten Ausgabe

der

österreichischen Pharmacopoe.

Erster Band:

Chemische Präparate

bearbeitet von

Dr. F. C. Schneider

Pharmaceutische Präparate

bearbeitet von

A. Kremel.



Mit 26 Abbildungen im Text.

WIEN

Druck und Verlag von Carl Gerold's Sohn

1890.

Vorwort.

Nach dem Programme, welches die Verfasser im Vorworte zur deutschen Uebersetzung des lateinischen Originaltextes der österreichischen Pharmacopoe, 7. Ausgabe, dargelegt haben, werden die in dieser Ausgabe verzeichneten Heilmittel, in drei Gruppen gesondert, der Besprechung unterzogen.

Die den drei Naturreichen für Heilzwecke entnommenen Droguen bilden für sich eine Gruppe, welche nach pharmacognostischen Gesichtspunkten zu erörtern ist. Nicht minder erheischen die chemischen und die pharmaceutischen Arzneipräparate eine gesonderte Erläuterung, um die Vorschriften und Anforderungen der Pharmacopoe bei den einen wie bei den anderen nach ihren Zielen und ihrer wissenschaftlichen Begründung eingehend zu würdigen. Dieser Aufgabe ist der vorliegende Band gewidmet. Bei der Bearbeitung der pharmaceutischen, einer Erläuterung bedürftigen Artikel wurden auch die bisher minder beachteten Gehaltsbestimmungen an den wirksamen Bestandtheilen, soweit sie sich durch bereits ermittelte oder durch besonders ausgearbeitete Methoden feststellen liessen, eingehender erörtert. Bei der Besprechung der chemischen Präparate war der Umstand Richtung gebend, dass gegenwärtig der Schwerpunkt der Arbeiten im pharmaceutischen Laboratorium weniger in der Darstellung als in der gründlichen Prüfung der von Fabriken erzeugten chemischen Verbindungen gelegen ist, weshalb auch die Angaben über die Bereitung dieser zu Heilzwecken verwendeten Präparate nur insoferne wichtig sind, als sie zur Beurtheilung des Reinheitsgrades und der durch die Materialien, welche bei der Bereitung in Anwendung kommen, bedingten Verunreinigungen Anhaltspunkte bieten. Bei Erörterung der Eigenschaften und des chemischen Verhaltens dieser Präparate wurden vorzüglich die in analytischer Beziehung beachtenswerthen angeführt.

Die von der Pharmacopoe zur Feststellung der Identität, der zulässigen Qualität und der quantitativen Verhältnisse vorgeschriebenen Proben erheischen eine häufige Vornahme von theils physikalischen, theils analytisch-chemischen Operationen, insbesondere von Schmelz- und Siedepunktsbestimmungen, ein genaues Messen und Wägen und, um einwurfsfreie Ergebnisse zu gewinnen, öfter vorzunehmende Controlen über die Verlässlichkeit und Richtigkeit der dabei benützten Instrumente und Apparate.

Demgemäss durften im Commentar über die einschlägigen, theils physikalischen, theils chemisch-analytischen Untersuchungsmethoden, über die Art ihrer Ausführung und über die theoretischen Lehrsätze, aus welchen sie abgeleitet werden, eingehendere Erläuterungen nicht fehlen. Um wiederholte Besprechungen desselben Vorganges zu vermeiden, erschien es förderlich, diese in einem allgemeinen Theile vorausgehen zu lassen und die sonstigen besonderen Erläuterungen zu den einzelnen pharmaceutischen und chemischen Präparaten unter Hinweisung auf das im allgemeinen Theile bereits Erörterte einem speciellen Abschnitte vorzubehalten.

Allerdings lässt sich bei dieser Vertheilung des Stoffes die in der Pharmacopoe festgehaltene alphabetische Aufeinanderfolge der Arzneimittel im Commentar nicht einhalten, dagegen ist es möglich, das Zusammengehörige in Gruppen zu ordnen, die chemischen Präparate nach dem Gemeinsamen ihres Verhaltens abzuhandeln und dabei durch vorausgehende allgemeine Bemerkungen eine vollständigere Charakteristik der Gruppen zu geben. Behufs leichter Auffindung der abgehandelten Artikel wird deren alphabetische Anführung innerhalb jeder Gruppe beibehalten und dieselbe durch ein übersichtliches Inhaltsverzeichniss und ein ausführliches Wort- und Sachregister unterstützt.

In Berücksichtigung des praktischen Bedürfnisses durfte sich der Commentar nicht auf die Besprechung der in der Pharmacopoe enthaltenen Arzneimittel beschränken, es wurden daher auch gangbare, theils ältere, theils moderne Heilmittel, soferne sie eine bleibendere Verwendung gewärtigen lassen, in die Erörterung einbezogen und insbesondere die Vorschriften der ungarischen und der deutschen Pharmacopoe, bei den pharmaceutischen Präparaten auch die Weisungen anderer Pharmacopoeen berücksichtigt."

Wien, im September 1890.

Die Verfasser.

Inhaltsverzeichniss.

(Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.)

Allgemeiner Theil.

I. Physikalisch-chemische Operationen.

II. Analytisch-chemische Untersuchungen.

Specieller Theil.

A) Pharmaceutische Präparate.

B) Chemische Präparate.

Säuren und Säure bildende Elemente.

a) Säuren.

Mineralische Basen und deren Salze.

Alkohole und deren Abkömmlinge.

Fette und fettähnliche Verbindungen.

Organische Basen. Alkaloide.

Bitterstoffe.

Glycoside.

Kohlehydrate.

Kohlenwasserstoffe.

Aetherische Oele.

Harze.

Allgemeiner Theil.



Einleitung.

Die Aufgaben der Pharmacie und die an den Apotheker der Gegenwart gestellten Anforderungen sind im Entgegenhalt zur Vergangenheit wesentlich andere und in jeder Beziehung mannigfachere und höhere geworden.

Die Grossindustrie hat sich der Darstellung der chemischen und der pharmaceutischen Präparate bemächtigt, selbst die Zubereitung der dem Pflanzenreiche entnommenen Arzneistoffe in, dem Heilzwecke entsprechende, Formen wird vorwiegend von Fabriken besorgt.

Durch die in die Pharmacopoe aufgenommenen Bereitungsvorschriften ist nicht die Verpflichtung ausgesprochen, dass in jeder Apotheke die betreffenden Arzneikörper nach diesen Vorschriften bereitet werden sollen, sondern nur bezweckt, dass die nach denselben herzustellenden Präparate in allen Apotheken des Geltungsgebietes der Pharmacopoe von gleichartiger Beschaffenheit und Zusammensetzung vorhanden seien.

Der Apotheker mag sich an der pharmaceutischen Grossindustrie betheiligen und sich, wenn die Verhältnisse darnach liegen, mit der Erzeugung des einen oder anderen Artikels über den eigenen Bedarf hinaus befassen. Hierbei wird er sich, so wie der Fabrikant, um eine absatzfähige Waare herzustellen, an die Bestimmungen der Pharmacopoe halten müssen. Als verantwortlicher Leiter einer Apotheke aber obliegen ihm noch andere Verpflichtungen.

Insolange der Apotheker für die Einsammlung der einheimischen und nur für die Beschaffung ausländischer Drogen, für die Zubereitung und Darstellung der arzneilichen Präparate selbst zu sorgen hatte, war er durch eigene Wahrnehmung in der Lage, sich über die Beschaffenheit der Arzneikörper, über deren Echtheit und Güte ein selbstständiges Urtheil zu bilden. Für die richtige Zusammensetzung und für den Grad der Reinheit der Präparate war die für selbe gegebene Bereitungsvorschrift massgebend; die Nothwendigkeit, sich hierüber durch besondere Untersuchungen Auskunft zu geben, lag nur in wenigen Fällen vor. Die Pharmacopoeen enthielten deshalb nur Vorschriften für die Zubereitung und Darstellung der Arzneimittel. Weisungen zu deren Prüfung waren weniger geboten, weil die geforderte Beschaffenheit und Zusammensetzung des Präparates bei richtiger Ausführung durch die Bereitungsvorschrift gesichert schien.

Seitdem jedoch alle Arzneikörper der Handel in dem zur Dispensation vorbereiteten Zustande liefert, fehlt diese durch eigene Wahrnehmung vermittelte Kenntniss über deren richtige Beschaffenheit. Die Pharmacopoeen mussten mit den geänderten Verhältnissen rechnen und durften sich der Aufstellung normativer Bestimmungen über die Qualification der Arzneikörper nicht mehr entziehen. Der Apotheker, verantwortlich für die vorschriftsmässige Beschaffenheit aller auf Lager habenden Arzneimittel, darf auch nicht auf's Gerathewohl oder auf die Bürgschaft seines Lieferanten hin dieselben verabfolgen. Er ist verpflichtet, sich selbst Gewissheit zu verschaffen, dass sie den Anforderungen der Pharmacopoe genügen.

Zu dem Ende müssen die Eigenschaften, das physikalische und chemische Verhalten der Arzneikörper erprobt, deren Identität und Reinheit festgestellt, häufig auch die quantitativen Verhältnisse derselben oder eines ihrer Bestandtheile ermittelt werden.

Alle diese Aufgaben sind wissenschaftlicher Natur. Die vorzunehmenden Untersuchungen müssen, um als beweiskräftig zu gelten, nach wissenschaftlichen Methoden und mit vollem Verständniss derselben ausgeführt werden. Manuelle, im Geschäftsverkehr erworbene Fähigkeit und das Vorgehen nach gegebenen Schablonen führen nicht zum Ziele. Für den Apotheker, so wie für den mit der staatlichen Controle betrauten Visitator, der seiner Aufgabe gewachsen sein soll, ist daher neben der allgemeinen Orientirung in den Elementen der Chemie und Physik ein näheres Eingehen in jene Gebiete dieser beiden Disciplinen unerlässlich, welchen die zur Prüfung der Arzneikörper vorgeschriebenen physikalischen oder chemischen Untersuchungsmethoden entnommen sind, damit der eine wie der andere diese Proben richtig zu würdigen, deren Leistungsfähigkeit zu beurtheilen und jeder dabei auftretenden Erscheinung die entsprechende Deutung zu geben vermöge.

Es erscheint daher, auch um Wiederholungen zu vermeiden, angezeigt, der Besprechung der einzelnen Artikel der Pharmacopoe einen allgemeinen Theil vorausgehen zu lassen, in welchem die wichtigsten physikalischen und chemischen Operationen und die Lehrsätze, auf welche sich dieselben stützen, die erforderliche Erläuterung finden.

I. Physikalisch-chemische Operationen.

Temperaturbestimmungen.

1. Den jeweiligen Wärmezustand eines Körpers nennt man seine Temperatur. Diese beeinflusst die räumliche Ausdehnung — das Volum — des Körpers. Sie wird grösser, wenn der Körper erwärmt, kleiner, wenn er abgekühlt ist, und wird immer wieder dieselbe, wenn der Wärmezustand des Körpers derselbe geworden ist. Dieser Erfahrungssatz gilt ebenso für die festen und flüssigen, wie für die gasförmigen Körper. Die Grösse der Ausdehnung ist jedoch nach dem Aggregatzustande des Körpers verschieden. Feste Körper dehnen sich weniger als flüssige und diese weniger als gasförmige Körper aus. Beziehungen des Wärmezustandes zum Volum des Körpers.

2. Da somit das jeweilige Volum des Körpers von seiner Temperatur bestimmt wird, so kann auch die Volumänderung als Mittel zur Bestimmung der Temperatur des Körpers benützt und, weil die Körper allmälig auch die Temperatur ihrer Umgebung, sei es durch Aufnahme oder Abgabe von Wärme, annehmen, auch die der letzteren ermittelt werden. Temperaturmass.

Zur Temperaturbestimmung eignet sich jeder Körper; selbstverständlich wählt man jedoch unter denselben jene aus, deren Ausdehnungsverhältnisse es ermöglichen, selbst die geringeren Aenderungen der Temperatur leicht und sicher wahrzunehmen. Als solche eignen sich flüssige und gasförmige Körper mehr als feste. Unter ersteren ist das Quecksilber besonders zu diesen Zwecken verwendbar. Die damit dargestellten Instrumente — Quecksilberthermometer — werden bei physikalischen und chemischen Untersuchungen vorzugsweise gebraucht. Sie reichen für alle bei pharmaceutischen Arbeiten nöthigen Temperaturmessungen vollkommen aus, vorausgesetzt, sie sind so hergestellt, dass sie nicht blos den gewöhnlichen Anforderungen, sondern auch wissenschaftlichen Ansprüchen genügen und eine diesen entsprechende Genauigkeit besitzen.

3. Das Quecksilberthermometer besteht aus einer gläsernen Capillarröhre von stärkerer Wandung, die an dem einen Ende, behufs Füllung mit Quecksilber, zu einem kugelförmigen oder cylindrischen Gefässe aufgeblasen ist, am anderen Ende nach der Beschickung mit Quecksilber zugeschmolzen wird. Man zieht die cylindrischen Behälter den kugelförmigen vor, weil sie eine grössere Oberfläche haben, rascher gleichförmig erwärmt und dadurch empfindlicher werden. Quecksilberthermometer.

Das Thermometer muss mit Quecksilber derart gefüllt sein, dass letzteres auch noch bei niedrigen Temperaturen eine kurze Strecke in die Capillarröhre reicht, beim Erwärmen aber bis zu der höheren Temperatur, welche es noch anzeigen soll, nicht ganz bis zum zugeschmolzenen Ende der Röhre steigt. Die Grenzen für die Verwendbarkeit des Quecksilbers als thermometrische Substanz liegen zwischen -40^0 und $+360^0$, weil es bei ersterer Temperatur fest, bei letzterer gasförmig wird.

Das Rohr des Thermometers muss vor dem Zuschmelzen vollkommen trocken und luftleer sein, damit die Ausdehnung des Quecksilbers nicht durch den Druck der eingeschlossenen Luft und des Wasserdampfes beeinträchtigt werde. In einem vollkommen luftleeren Thermometer wird die Bewegung des Quecksilbers durch nichts gehindert. Es fliesst beim Umkehren des Instrumentes in die enge Röhre und der daselbst befindliche und durch einen raschen Stoss abgerissene Quecksilberfaden darf durch keine auch noch so kleine Luftblase am Zusammenfliessen gehemmt werden.

Constructive Bedingungen.

4. Soll ein derart adjustirtes Instrument als Thermometer dienen, also die Aenderungen der Temperatur an dem geänderten Volum des Quecksilbers zu erkennen geben, so muss dasselbe eine solche Einrichtung erhalten, dass man aus der verschiedenen Länge des Quecksilberfadens im Capillarrohre auf die Ausdehnungsgrösse des Quecksilbers durch die Wärme schliessen darf. In dem Falle, dass die Capillarröhre ihrer ganzen Länge nach in allen Querschnitten das völlig gleiche Volum hätte, liesse sich jede Aenderung des Quecksilbervolumens an der entsprechenden Aenderung der Länge des Quecksilberfadens bemessen, und würde demnach das Capillarrohr seiner ganzen Länge nach in kleine Abschnitte, z. B. in Millimeter getheilt, so könnte an der geänderten Länge des Quecksilberfadens nach Millimetern die Temperaturveränderung nach solchen Längentheilen bemessen und ausgedrückt werden. Vergleichbar wäre indess die Anzeige eines solchen Instrumentes mit den Anzeigen eines anderen, nach gleicher Art adjustirten, nur dann, wenn in beiden Instrumenten sowohl der Quecksilberbehälter den gleichen Rauminhalt haben als auch die Capillare ihrer ganzen Länge nach den gleichen Querschnitt zeigen würde. Diesen Bedingungen lässt sich kaum für zwei einzelne Instrumente, gar nicht für viele unter einander zu vergleichende genügen. Das Volumverhältniss des Quecksilberbehälters zu dem des Capillarrohres, ist bei den verschiedenen Thermometern keineswegs dasselbe. Der gleichen Verlängerung des Quecksilberfadens kann eine sehr verschiedene Ausdehnung des Quecksilbers zu Grunde liegen. Ist der Quecksilberbehälter gross, das Capillarrohr sehr enge, so kann die Verlängerung des Quecksilberfadens um 1 Millimeter durch eine etwa 1 Tausendstel betragende Volumvermehrung des Quecksilbers bedingt sein, wogegen bei kleinerem Behälter und weitem Capillarrohre, die Verlängerung des Quecksilberfadens um 1 Millimeter erst bei einer namhaft grösseren, etwa 1 Hundertstel oder noch darunter betragenden Volumvermehrung des Quecksilbers bewirkt sein kann.

Fundamentalpunkte.

5. Um also Thermometer, deren Anzeigen vergleichbar sind, zu erhalten, muss für alle ein gemeinsamer Ausgangspunkt der Theilung, aber auch dieselbe Einheit der Volumänderung — der Werth eines Grades — bestimmt werden. Dies kann durch Beobachtung zweier fester, allerorts leicht herstellbarer Temperaturen geschehen.

Wird ein in angegebener Weise gefülltes Thermometer derart in zerkleinertes, schmelzendes Eis gestellt, dass sowohl der Quecksilberbehälter als der untere Theil der Capillarröhre vollständig vom Eise umgeben sind, so stellt sich das Ende des Quecksilberfadens an einem Punkte ein und bleibt daselbst unverrückt stehen, so lange das Instrument vom schmelzenden Eise umgeben ist. Markirt man diesen Punkt und wiederholt den Versuch, so stellt sich das Quecksilber an denselben Punkt wieder ein. Man ist übereingekommen, diesen Punkt als den Ausgangspunkt für die Theilung anzunehmen und bezeichnet ihn als Null- oder Eispunkt.

Wird dagegen das Thermometer in den Dampf des siedenden Wassers gehalten, so nimmt das Quecksilber gleichfalls einen festen Stand ein, in dem es verharrt, so lange das Wasser im vollen Sieden sich befindet und der äussere Luftdruck sich nicht verändert hat. Bei Wiederholung des Versuches stellt sich dieselbe Erscheinung ein, jedoch mit dem Unterschiede, dass, je nachdem der Barometerstand ein höherer oder tieferer ist, auch der Quecksilberfaden etwas länger oder kürzer erscheint. Bei gleichem Barometerstande bleibt die Länge des Quecksilberfadens stationär. Es wird also der Siedepunkt des Wassers vom Luftdruck beeinflusst und muss dieser Umstand bei Bestimmung des normalen Siedepunktes in Rechnung genommen werden.

Man nimmt als zweiten Punkt des Thermometers jenen an, bei welchem das Quecksilber steht, wenn es dem Dampfe des bei einem Luftdrucke von 760 Millimeter siedenden Wassers ausgesetzt ist.

6. Der Abstand dieser beiden Punkte gibt eine für alle Thermometer vergleichbare Einheit der Temperaturänderung. Es ist dazu nur nothwendig, das von diesen beiden Fixpunkten eingeschlossene Volum des Capillarrohres in eine Anzahl gleicher Raumtheile zu theilen. Die fast allgemein für wissenschaftliche Bestimmungen gebräuchliche Theilung ist die vom schwedischen Physiker Celsius gewählte in 100 gleiche Theile — Grade. — Darnach wird als die Temperaturänderung von 1^0 jene bezeichnet, welche eine Ausdehnung des Quecksilbers im Thermometer hervorbringt, die dem hundertsten Theile jener Volumveränderung gleich ist, welche das Quecksilber beim Erhitzen von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu der des siedenden Wassers erfährt. Graduirung.

Solcher Art hergestellte Thermometer liefern unter einander vergleichbare Anzeigen, mag das Verhältniss des Gefässraumes zur Weite der Röhre wie immer sein. Richtig gearbeitet, müssen sie bei derselben Temperatur dieselbe Anzahl von Graden zeigen, ein Unterschied besteht nur darin, dass bei Thermometern mit grösserem Gefässraum und engerer Röhre die Abstände beider Fixpunkte und somit auch der einzelnen Grade von einander grösser sind, somit auch kleinere Temperaturunterschiede deutlicher erkennbar machen, während bei Thermometern mit weiteren Röhren der Abstand beider Fixpunkte geringer ist, weshalb auch die Theilpunkte einander näher liegen.

7. Sowohl bei Anfertigung der Thermometer als bei der Prüfung derselben auf ihre Richtigkeit, muss auf die Bestimmung der beiden Fundamentalpunkte besondere Sorgfalt verwendet werden.

Zur Ermittellung des Eis- oder Nullpunktes benützt man ein cylindrisches Gefäss, dessen Boden einen Abflusshahn zum Abfliessen des Wassers hat, und beschickt dasselbe mit klein zerstossenem oder zerriebenem Eise. In dieses wird das Thermometer in verticaler Stellung so tief eingesenkt, dass das Ende des Quecksilberfadens oberhalb des Eises eben noch wahrgenommen werden kann. Hat sich der Quecksilberfaden an einem Punkte unverändert festgestellt, so wird dieser Punkt notirt. Stellt sich bei Wiederholung des Versuches das Ende des Quecksilberfadens an diesem Punkte wieder ein, so kann derselbe als richtig bestimmt angenommen werden. Hierbei ist es zweckmässig, dafür zu sorgen, dass die Temperatur des Raumes, in welchem man den Versuch anstellt, nur wenig über der des Eispunktes liegt, und dass das aus dem Eise abschmelzende Wasser ablaufen kann, damit das Thermometergefäss nur vom Eise und nicht vom Wasser, das eine höhere Temperatur annehmen kann, umgeben bleibe. Hat man statt Eis, Schnee benützt, so muss der Versuch beendet sein, bevor der Schnee ganz mit Wasser durchtränkt ist. Noch weiter zu beachtende Vorsichten werden später besprochen. Die gleichzeitige Beobachtung des Barometerstandes kann entfallen, weil der Einfluss des Luftdruckes auf die Aenderung des Schmelzpunktes so gering ist, dass er vernachlässigt werden darf. Ermittelung des Eispunktes.

8. Bei Bestimmung des Siedepunktes genügt es nicht, das Thermometer in Wasser zu tauchen, das bei einem Barometerstande von 760 Millimeter siedet. Die Siedetemperatur des Wassers wird auch noch von anderen Factoren beeinflusst, zunächst von dessen Reinheit; Wasser, das Salze gelöst enthält, zeigt einen höheren Siedepunkt; ferner von der Beschaffenheit der Gefässe; in absolut reinen Glasgefässen siedet das Wasser bei höherer Temperatur als in solchen mit befetteten Wänden, in solchen aber noch immer bei höherer, als in Metallgefässen; auch ist die Temperatur des siedenden Wassers nicht in allen Schichten dieselbe, nur an der Oberfläche entspricht sie dem angenommenen Siedepunkte, in tieferen Schichten nimmt sie zu. Dagegen ist die Temperatur des aus dem siedenden Wasser aufsteigenden Dampfes bei gleichem Barometerstande immer dieselbe, mag der Dampf aus einem Bestimmung des Siedepunktes.

destilllirten, oder einem salzhältigen Wasser, in Glas- oder in Metallgefässen entwickelt werden. Hieraus ergibt sich, dass bei Bestimmung des Siedepunktes das Thermometer in dem Dampfe des siedenden Wassers sich befinden muss, letzterer keine Abkühlung erfahren und auch keinem anderen Drucke, als dem der Luft unterliegen dürfe.

Zu dem Zwecke wendet man ein Gefäss an, dessen Einrichtung aus beistehender Figur 1. ersichtlich wird. An das Siedegefäss ist ein doppelwandiger Cylinder dicht befestigt, nur der durch die innere Wandung des Cylinders gebildete Hohlraum steht mit dem Siedegefässe in unmittelbarer Verbindung. Nahe dem oberen Ende des inneren Cylinders ist den aufsteigenden Dämpfen durch genügende Oeffnungen der Ausweg in den von der äusseren Wandung gebildeten Zwischenraum gestattet, aus welchem sie durch eine an dem unteren Ende der Mantelfläche angesetzte Röhre entweichen. Um zu erkennen, ob allenfalls die Dämpfe innerhalb des Apparates einem stärkeren Drucke als dem durch den Barometerstand angezeigten unterliegen, ist im Mantel auch ein kleines Quecksilbermanometer angebracht. Mittelst eines Pfropfes wird der Abschluss des inneren Cylinders von der äusseren Luft bewirkt. Durch denselben wird das Thermometer so tief eingesenkt, dass bei constant gewordenem Siedepunkte das Ende des Quecksilberfadens eben noch über dem Pfropfe sich befindet. Das Wassergefäss darf nur so weit mit Wasser gefüllt sein, dass der Quecksilberbehälter des Thermometers nicht vom Wasser berührt wird.

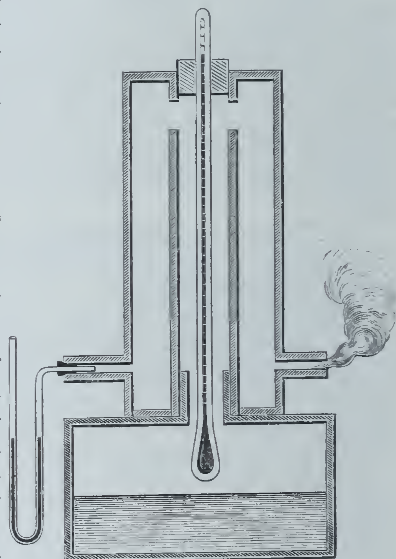


Fig. 1.

Wird nach längerer Dampfentwickelung der constant bleibende Stand des Quecksilbers im Thermometer markirt, war während des Versuches der Barometerstand 760 Millimeter und befanden sich auch in den beiden Schenkeln des Manometers die Quecksilbersäulen in gleicher Ebene, war also die Expansivkraft des Dampfes keinem anderen Drucke als dem der Luft ausgesetzt, so bedarf die Fertigstellung des Thermometers nur mehr der Theilung des Abstandes beider Fixpunkte in Grade.

Correctur. 9. War dagegen der Barometerstand ein anderer oder zeigt das Manometer an, dass der Druck der Dämpfe im Siedegefässe etwas grösser war, als der der Luft, so bedarf die beobachtete Siedetemperatur einer Correctur, um den für den Druck von 760 Millimeter angenommenen Normalpunkt zu finden. Man muss zu dem beobachteten Barometerstand die Differenz der Quecksilberstände im Manometer hinzuaddiren und die diesem Gesammtdrucke entsprechende Temperatur aus der Spannkraftstabelle ermitteln.

Nachstehende Tabelle gibt die Spannkraft der Wasserdämpfe von 0·1 zu 0·1° zwischen 97·7° und 101° an, mit deren Hilfe es leicht ist, den zweiten Fundamentalpunkt des Thermometers zu bestimmen, indem die diesen Spannkräften (Barometerständen) entsprechenden Siedepunkte diejenigen sind, welche an der Erdoberfläche unter den gewöhnlichen Verhältnissen vorkommen.

Temperatur	Spann-kräfte mm	Differenz für 0·1^{0}	Temperatur	Spann-kräfte mm	Differenz für 0·1^{0}	Temperatur	Spann-kräfte mm	Differenz für 0·1^{0}	Temperatur	Spann-kräfte mm	Differenz für 0·1^{0}
97·7^{0}	699·61	2·54	98·6^{0}	722·75	2·60	99·5^{0}	746·50	2·68	100·4^{0}	770·95	2·76
97·8^{0}	702·15	2·55	98·7^{0}	725·35	2·61	99·6^{0}	749·18	2·69	100·5^{0}	773·71	2·77
97·9^{0}	704·70	2·56	98·8^{0}	727·96	2·62	99·7^{0}	751·87	2·70	100·6^{0}	776·48	2·78
98·0^{0}	707·26	2·56	98·9^{0}	730·58	2·63	99·8^{0}	754·57	2·71	100·7^{0}	779·26	2·78
98·1^{0}	709·82	2·57	99·0^{0}	733·21	2·64	99·9^{0}	757·28	2·72	100·8^{0}	782·04	2·79
98·2^{0}	712·39	2·58	99·1^{0}	735·85	2·65	100·0^{0}	760·00	2·73	100·9^{0}	784·83	2·80
98·3^{0}	714·97	2·59	99·2^{0}	738·50	2·66	100·1^{0}	762·73	2·73	101·0^{0}	787·63	
98·4^{0}	717·56	2·59	99·3^{0}	741·16	2·67	100·2^{0}	765·46	2·74			
98·5^{0}	720·15	2·60	99·4^{0}	743·83	2·67	100·3^{0}	768·20	2·75			

Den Gebrauch dieser Tabelle möge folgendes Beispiel erläutern. Gesetzt es wäre der Siedepunkt bei einem Barometerstande von 748·5 Millimeter bestimmt worden; am Manometer standen die Quecksilbersäulen im Niveau, es befanden sich also die Dämpfe nur unter dem beobachteten Luftdrucke. In der Spannkraftstabelle entspricht dem Drucke 746·50 Millimeter der Siedepunkt 99·5^{0} und dem Drucke 749·18 Millimeter der Siedepunkt 99·6^{0}. Der beobachtete Barometerstand (748·5 — 746·5 = 2·0) ist also um 2 Millimeter höher als der in der Spannkraftstabelle verzeichnete nächst niedrigere und um (749·18 — 748·5 = 0·68) 0·68 Millimeter niederer als der in der Tabelle angeführte nächst höhere; ersterem entspricht die Siedetemperatur 99·5, letzterem 99·6. Die Differenz für 0·1^{0} beträgt bei jener 2·68, bei diesem 2·69 Millimeter, sonach ist (2·68 : 0·1^{0} = 2 : x^{0} = 0·0746 und 2·69 : 0·1 = 0·68 : x = 0·023^{0}) zum Siedepunkte 99·5^{0} die Zahl 0·0746 hinzu zu addiren oder vom Siedepunkte 99·6 die Zahl 0·023 abzuziehen, um die dem Barometerstande 748·5 Millimeter entsprechende Siedetemperatur 99·57^{0} zu erhalten. Soll nun das Thermometer ein hunderttheiliges werden, so muss der Abstand zwischen dem Null- und dem beobachteten Siedepunkte in 99·57 Theile getheilt und kann die Theilung über die ermittelten Fundamentalpunkte fortgesetzt werden. Wäre im Siedegefässe am Manometer ein Ueberdruck z. B. von 5 Millimeter bei Ermittelung des Siedepunktes beobachtet worden, so standen die Wasserdämpfe unter dem Luftdrucke mehr dem beobachteten Ueberdrucke; ihre Spannkräfte hielten sonach dem beobachteten Barometerstande von 748·5 Millimetern und dem Ueberdrucke von 5 Millimetern, im Ganzen also 753·5 Millimetern, das Gleichgewicht und muss sonach für letztere Zahl in der Spannkraftstabelle die correspondirende Siedetemperatur ermittelt werden. Dem Drucke 754·57 entspricht die Temperatur 99·8^{0}, die Differenz für 0·1^{0} beträgt 2·70 Millimeter, somit berechnet sich für den beobachteten Gesammtdruck = 853·5 Millimeter die entsprechende Siedetemperatur auf 99·76^{0} (754·57 — 753·5 = 1·07, und 2·70 : 0·1 = 1·07 : x = 0·0396^{0}, um welche der Siedepunkt 99·8 zu vermindern ist).

Prüfung der Skalentheilung.

10. Es ist schon im Voranstehenden darauf hingewiesen worden, dass die Capillarröhre, welche zur Aufnahme des Quecksilberfadens dient, nicht ihrer ganzen Länge nach einen durchaus gleichen Querschnitt hat, d. h. vollkommen cylindrisch ist, und dass bei der Eintheilung — Graduirung — des durch die Fundamentalpunkte gegebenen Längenabstandes auf diesen Umstand Bedacht genommen werden müsse, damit der Abstand zweier Theilstriche genau jene Temperaturerhöhung anzeige, die bewirkt, dass sich das Quecksilber um 1 Hundertel des Raumes ausdehnt, um welchen es bei der Temperaturerhöhung vom Nullpunkte bis zum Siedepunkte sein Volum vergrössert. Es ist daher nöthig, dass bei Anfertigung der Thermometer die Calibrirung der Röhre vorgenommen und dass bei fertigen Thermometern die

Richtigkeit der Theilung durch Versuche controlirt werde. Ueber die Methoden, wie diese Calibrirung vorgenommen wird, geben physikalische Lehrbücher und Abhandlungen Auskunft *). Um sich überhaupt bei fertigen Thermometern zu überzeugen, ob bei der Theilung in Grade auf die Unregelmässigkeiten im Lumen des Capillarrohres Rücksicht genommen wurde und die 100 Längsabschnitte eben so vielen unter einander gleichen Volumabschnitten entsprechen, bringt man das Thermometer in eine geneigte Lage und sucht durch eine rasch ausgeführte stossende Bewegung einen kurzen Quecksilberfaden abzureissen. Den abgerissenen Quecksilberfaden lässt man durch Neigen und schwache Stösse nach und nach die ganze Skalenlänge durchwandern. Schliesst der Faden eine stets gleiche Zahl von Theilstrichen ein, so ist die Theilung als richtig anzusehen, selbst dann, wenn der Faden stellenweise kürzer oder länger erscheinen sollte. Geringe Abweichungen an einem kleinen Längsstücke der Skala sind in einer Correctionstabelle, in welcher die berichtigten Grade eingetragen werden, zu vermerken; bei gröberen Skalenfehlern ist es vorzuziehen, auf den Gebrauch solcher Intrumente zu verzichten. Gegenwärtig sind von der deutschen physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüfte Thermometer aus dem Handel zu beziehen, und ist dadurch ermöglicht, sich Instrumente, deren Richtigkeit controlirt ist, leicht und billig zu verschaffen.

Réaumur'sche und Fahrenheit'sche Skala. Relation der Skalenwerthe.

11. Nebst der hunderttheiligen Thermometerskala ist auch die sogenannte Réaumur'sche und die Fahrenheit'sche Skala in Gebrauch. Bei der ersteren ist der Abstand der beiden Fundamentalpunkte in 80^0 getheilt. Die Nullpunkte beider Skalen sind dieselben; es ist daher 1^0 nach Réaumur gleich $\frac{100}{80} = \frac{5}{4}{}^\circ = 1 \cdot 25^0$ nach Celsius und 1^0 Celsius $= \frac{80}{100} = \frac{4}{5}{}^\circ = 0 \cdot 8^0$ nach Réaumur. Die Fahrenheit'sche Skala unterscheidet sich von den beiden anderen, dass sie den Eispunkt mit 32^0, den Siedepunkt mit 212^0 bezeichnet und den Abstand zwischen beiden Punkten in 180^0 theilt. Der Nullpunkt der Fahrenheit'schen Scala liegt 32^0 ($-17 \cdot 7^0$ C. oder $-14 \cdot 2^0$ R.) tiefer als der Eispunkt. Sonach verhalten sich die Werthe der drei Thermometerskalen wie 80 : 100 : 180 oder wie 4 : 5 : 9 und es entspricht daher 1^0 C. $1 \cdot 8^0$ F., 1^0 R. $2 \cdot 25^0$ F., 1^0 F. ist gleichwerthig $0 \cdot 555^0$ C. und $0 \cdot 444^0$ R. Um also Fahrenheit'sche Grade in Grade Celsius oder Réaumur zu verwandeln, sind die unter 32^0 liegenden Temperaturanzeigen der Fahrenheit'schen Skala mit $0 \cdot 555^0$ oder mit $0 \cdot 444^0$ zu multipliciren, je nachdem sie auf Grade der Celsius'schen oder Réaumur'schen Skala gebracht werden sollen. Bei Temperaturanzeigen über 32^0 muss aber, weil bei der Fahrenheit'schen Skala der Eispunkt mit 32^0 bezeichnet ist, zunächst diese Zahl von der gegebenen Temperaturanzeige abgezogen und der erhaltene Rest mit der Zahl $0 \cdot 555^0$, beziehungsweise $0 \cdot 444^0$ multiplicirt werden.

Correcturen: a) Reduction des Barometerstandes auf 0 Grad.

12. Genauere Temperaturbestimmungen erfordern noch weitere Correcturen. Vor Allem muss bei Siedepunktbestimmungen auch die Lufttemperatur berücksichtigt werden, nicht blos der Luftdruck, denn das Quecksilber erlangt in Folge der Ausdehnung durch die Wärme eine geringere Dichte und wird eine Quecksilbersäule, die wärmer als 0^0 ist, um dem Drucke einer Quecksilbersäule von 0^0 das Gleichgewicht halten zu können, um so länger sein müssen, je wärmer sie ist. Im Allgemeinen verhalten sich die Längen verschieden warmer Quecksilbersäulen umgekehrt proportional zu ihren Dichten. Es müssen daher bei verschiedenen Temperaturen beobachtete Barometerstände, um sie vergleichbar zu machen, auf die Temperatur von 0^0 reducirt werden. Diese Reduction wird derart vorgenommen, dass man den beobachteten Barometerstand durch das um die Einheit vermehrte Product aus dem Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers in die beobachtete Temperatur dividirt, entsprechend der allgemeinen Formel: $B^0 = \frac{B'}{(t \times 0 \cdot 000181) + 1}$, in welcher B^0 den reducirten, B' den beobachteten Barometerstand, t die Temperatur und $0 \cdot 000181$ den für Temperaturen zwischen 0^0 und $+ 60^0$ ermittelten mittleren Ausdehnungscoëffi-

*) Carl, Repertorium für physikalische Technik. Bd. 2.

cienten des Quecksilbers darstellt. Ist z. B. bei der Lufttemperatur von 20° C. der Barometerstand 760 Millimeter abgelesen worden, so reducirt sich derselbe für 0° auf 757·2 Millimeter, denn $B^0 = \frac{760}{(20 \times 0{\cdot}000181) + 1} = \frac{760}{1{\cdot}00362} = 757{\cdot}2$; wonach aus der vorstehenden Spannkraftstabelle (pag. 7) der Siedepunkt bei 99·9° und nicht bei 100° gefunden wurde.

Für gewöhnliche Fälle kann man sich nachstehender Correctionstabelle bedienen:

Der Barometerstand	ist bei der Temperatur von											
	8°	10°	12°	14°	16°	18°	20°	22°	24°	26°	28°	30°
	zu vermindern um Millimeter:											
730 mm	1·1	1·3	1·6	1·8	2·1	2·4	2·6	2·9	3·2	3·4	3·7	3·9
740 mm	1·1	1·3	1·6	1·9	2·1	2·4	2·7	2·9	3·2	3·5	3·7	4·0
750 mm	1·1	1·4	1·6	1·9	2·2	2·4	2·7	3·0	3·2	3·5	3·8	4·1
760 mm	1·1	1·4	1·6	1·9	2·2	2·5	2·7	3·0	3·3	3·6	3·8	4·1

Danach ergibt sich für das vorstehende Beispiel 760 — 2·7 = 757·3 als corrigirter Barometerstand.

b) Durch die Ausdehnungsverhältnisse des Glases bedingte

13. Genauere Temperaturbestimmungen erfordern es, auch auf die Veränderlichkeit, welche durch die Ausdehnung des Glaskörpers des Instrumentes bedingt und je nach der Zusammensetzung desselben ein verschiedenes ist, Bedacht zu nehmen. Durch die Wärme wird nicht blos das Quecksilber in seinem Volumen geändert, sondern auch das Glas, und ist die Ausdehnung des letzteren durchschnittlich $\frac{1}{7}$ von der des Quecksilbers. Es wird daher die Temperatur nicht nach der absoluten, sondern nach der scheinbaren Ausdehnung, d. h. nach der Differenz der Ausdehnung des Quecksilbers und des Glases gemessen. Je nach der Natur des zu Quecksilberthermometern verwendeten Glases zeigt sich im Gange derselben eine Verschiedenheit, die zwischen 0° und 100° am geringsten ist, nach Recknagel's Untersuchungen bei + 50° bis 0·2° erreicht, bei höheren Temperaturen aber bis 6° und darüber anwächst.

Depression des Nullpunktes.

14. Bei Glasthermometern treten Verschiebungen der beiden Fundamentalpunkte ein. Eine Verschiebung wird bei fertigen neuen Thermometern am Nullpunkte beobachtet, der mit der Zeit etwas in die Höhe rückt, dann jedoch nach einigen Monaten einen festen Stand einnimmt. Diese Verrückung des Eispunktes hat man dem äusseren Luftdrucke zugeschrieben, welchem kein Gegendruck im Innern des von aller Luft befreiten Quecksilberbehälters entgegen wirke, dadurch werde dessen Volum etwas kleiner und rücke deshalb der Quecksilberfaden bei der Temperatur des schmelzenden Eises etwas höher hinauf. Dieser Annahme tritt jedoch die Wahrnehmung entgegen, dass ganz gleichartige Verschiebungen des Nullpunktes nach oben bei luftleeren, bei mit der Atmosphäre communicirenden und von mit Stickstoff gefüllten Thermometern, welche einen Ueberdruck von Innen nach Aussen hatten, stattfinden. Nach Crafts beruhen diese Erscheinungen auf Veränderungen des Glases. Wird ein Glasgefäss erhitzt und dann ziemlich rasch abgekühlt, so tritt eine Spannung in den einzelnen Glastheilchen ein, welche bei rascherem Abkühlen nicht Zeit finden, sich dichter aneinander zu lagern, weshalb das Volum des Gefässes etwas grösser bleibt, als es nach dem Abkühlen sein sollte. Diese Spannungen sind jedoch verhältnissmässig nur geringe, sie gleichen sich daher nach und nach wieder aus, weshalb das Sinken des Nullpunktes nur temporär ist und eine Erhöhung desselben eintritt, sobald die Spannungen im Glasgefässe sich wieder ausgeglichen haben.

Temporäre Verschiebung.

15. Ein ganz ähnliches Verhalten beobachtet man aber auch bei älteren Thermometern. Bei Erhitzung derselben mit darauffolgender ziemlich rascher Abkühlung tritt eine (meistens wenige Zehntelgrade betragende) Erniedrigung des

Nullpunktes ein, die bei längerem Verweilen des Thermometers im schmelzenden Eise oder beim Aufbewahren des Thermometers in gewöhnlicher Temperatur wieder aufhört, so dass der Nullpunkt auf seine frühere Stelle hinaufrückt. Diese temporäre Vertiefung des Nullpunktes ist um so grösser, je höher die Temperatur war, auf welche das Thermometer erwärmt wurde. Bei Wiederholung des Versuches zeigt sich dasselbe Verhalten.

Demnach kann man den Nullpunkt des Thermometers keineswegs als fixen Punkt ansehen, es gehört vielmehr jeder Temperatur ein besonderer Nullpunkt an, den das Thermometer zeigt, wenn man es nach dem Gebrauche in höherer Temperatur rasch auf die Temperatur von 0° bringt. Durch diese Verschiebung des Nullpunktes wird indess nur eine Verschiebung, aber keine Veränderung der Skala bewirkt, indem der Siedepunkt gleichzeitig um ebensoviel sinkt als der Nullpunkt. Deshalb hat man bei Bestimmung der Temperatur nach Graden des Quecksilberthermometers, die abgelesenen Grade stets von diesem zeitigen Nullpunkt an zu rechnen. Man bestimmt ihn, indem man das Thermometer, nachdem es längere Zeit einer bestimmten Temperatur ausgesetzt war, in schmelzendes Eis taucht und den tiefsten Punkt beobachtet, bis zu welchem das Quecksilber hinabsinkt. Unter Beobachtung dieses Umstandes sind Temperaturbestimmungen mit Thermometern aus annähernd gleichem Glase unter einander vergleichbar. Bei Ausführung exacter Temperaturbestimmungen ist es nöthig, nach dem Ablesen der Thermometeranzeigen, jedes Mal noch eine Nullpunktsbestimmung, und zwar nach dem Erhitzen auf die zu messende Temperatur, vorzunehmen. Die so gefundene Differenz der directen Temperaturablesung und des für dieselbe giltigen Nullpunktes ist auf die Gradeinheit zu beziehen, wie sie sich aus der oben angegebenen Fundamentaldistanz von 0—100° ergibt.

Verschiebung des Nullpunktes nach aufwärts

16. Beim Gebrauche des Thermometers stellt sich eine Erhöhung des Nullpunktes ein, und zwar geschieht dies insbesondere dann, wenn ein Thermometer lange Zeit auf eine hohe Temperatur gebracht und dann langsam abgekühlt wird, wodurch den Glastheilchen die Möglichkeit zum allmäligen Einnehmen ihrer normalen Lage gegeben ist. Diese Erhöhung ist, im Gegensatze zu der vorstehend erörterten Erniedrigung des Nullpunktes, nicht eine temporäre, sondern eine bleibende. Sie ist auch viel beträchtlicher und kann 4—17° betragen, wenn man die Thermometer lange Zeit auf Temperaturen zwischen 200—300° und darüber erhitzt hat. Durch die Einwirkung der hohen Temperatur wird der Einfluss späterer dauernder Erhitzungen abgeschwächt, so dass dann durch letztere nur noch eine viel geringere Nullpunktserhöhung bewirkt wird. Bei dieser Aenderung des Nullpunktes wird aber auch der Ausdehnungscoëfficient des Glases und in Folge dessen der einem bestimmten Temperaturintervalle (z. B. 0—100°) entsprechende Fundamentalabstand geändert, weshalb nicht in analoger Weise, wie bei der temporären Nullpunktsdepression, eine Correctur derart zulässig ist, dass man, wenn einmal die Grösse der Erhöhung bestimmt ist, die betreffende Anzahl Grade von dem abgelesenen Quecksilberstande abziehen darf, um die richtige Temperatur zu finden. Es ist vielmehr ein nachträgliches Calibriren des Thermometerrohres erforderlich.

Um diese störenden Veränderungen des Nullpunktes zu vermeiden, werden die Thermometerröhren vor der Füllung mit Quecksilber mehrere Tage hindurch bis nahe zum Siedepunkte des Quecksilbers erhitzt erhalten und dann fast ebenso lange einer allmäligen Abkühlung überlassen. Solcher Art hergestellte Thermometer zeigen nach zweitägiger Erhitzung auf etwa 355°, nach dem Abkühlen nur mehr Erhöhungen des Nullpunktes, die weniger als 1° betragen.

verschieden, je nach der Beschaffenheit des Glases.

17. In wie hohem Masse sich diese durch die Spannungsverhältnisse des Glases bedingten Aenderungen des Nullpunktes zeigen, hängt vorwiegend von der Schmelzbarkeit der Glassorten ab, die zu Thermometerröhren verwendet werden. Am ungeeignetsten hiezu sind die leichtflüssigen Gläser, die neben Kalksilicat einen nahezu gleichen Gehalt von Kali- und Natronsilicat ausweisen, wogegen Gläser, die nur aus einem der beiden Alkalien mit reichlichem Gehalte an Kiesel-

säure hergestellt sind, sich besonders gut zur Herstellung von Thermometern eignen. Insbesondere zeigt das Jenaer Normalglas nur ganz unbedeutende zu vernachlässigende thermische Nachwirkungen. Die temporäre Depression des Nullpunktes für 100° beträgt bei dieser Glassorte nur 0·05°. Es besteht in 100 Theilen aus: 67·5 Kieselerde, 14 Natron, 7 Zink, 7 Kalk, 2·5 Thonerde und 2 Borsäure. Aus Jenaer Normalglas richtig hergestellte Thermometer können bei Untersuchungen für pharmaceutische Zwecke bis zu Temperaturen von 100° ohne Berücksichtigung der so geringfügigen temporären Depression des Nullpunktes Verwendung finden. Bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen jedoch ist auch bei diesen Instrumenten die Lage des Nullpunktes zu controliren.

18. Bei Thermometern mit Papierskalen können durch die hygroskopischen Eigenschaften des Papieres Fehler veranlasst werden. Wurde das Papier in einem gewissen Feuchtigkeitszustande in das Thermometer eingeführt, so gibt es beim Erhitzen einen Theil oder auch alles Wasser ab und es tritt in Folge dessen eine Verkürzung des Papierstreifens und damit auch der Skala ein. Durch andauerndes Erhitzen des Thermometers sammt Skala auf die höchste zu messende Temperatur lässt sich vor dem Zuschmelzen des Umhüllungsrohres das Papier so weit austrocknen, dass dieser Fehler auf ein Minimum reducirt wird. Die Widersprüche, welche die älteren Beobachtungen über Nullpunktsveränderungen aufweisen, dürften zum Theile durch Vernachlässigung dieser Fehlerquellen veranlasst sein. Durch Papierskalen bedingte Fehler.

19. Noch ist bei Temperaturbestimmungen zu beachten, dass das Thermometer in den Raum, dessen Temperatur bestimmt werden will, ganz oder wenigstens bis zu dem Theilstrich eingetaucht werden soll, bis zu dem der Quecksilberfaden reicht, d. h., dass das Quecksilber auf jene Temperatur erwärmt sei, welche bestimmt werden soll. Dies ist bei Ermittelung der Lufttemperatur immer der Fall. Bei Bestimmung der Temperatur von Flüssigkeiten aber und auch von starren Körpern, bei Schmelzpunktbestimmungen kann sehr häufig nur der Quecksilberbehälter in die Flüssigkeit getaucht werden, während die Quecksilberröhre nur zum Theile dieser Temperatur ausgesetzt ist. Der aus dem erwärmten Raume herausragende Faden hat eine andere, meist niedrigere Temperatur als die jenes Raumes, wodurch die am Thermometer abgelesene Temperatur sich nicht als die wirkliche des Objectes, sondern etwas geringer darstellt. Bei niedrigeren Temperaturen, bei welchen die Wärmeunterschiede nicht bedeutend sind, kann dieser Fehler vernachlässigt werden, bei grösseren Differenzen darf er nicht unberücksichtigt bleiben. Correctur bei ungleich erwärmtem Quecksilberfaden.

Die nöthige Correctur wird mit Rücksicht darauf, dass auch das Glas sich ausdehnt (der cubische Ausdehnungscoëfficient des Glases wird 0·000026, jener des Quecksilbers zwischen 0—100°, 0·000181 angenommen, wornach sich für die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glase der Ausdehnungscoëfficient (0·000181—0·000026 =) 0·000155 ergibt, in folgender Art vorgenommen: Man notirt zunächst den Theil der Thermometerröhre, welcher die zu messende Temperatur wirklich annehmen kann, also den Theil der Skala, der noch mit den Dämpfen der siedenden Flüssigkeit in Berührung ist, bringt mittelst eines Halters etwa in der Mitte des ausserhalb des Gefässes befindlichen Theiles der Thermometerröhre, ein zweites Thermometer an, um die Temperatur dieses Theiles zu ermitteln und notirt die Angaben beider. Da die vom warmen Gefässe aufsteigenden Luftschichten an der Erwärmung des zweiten Thermometers sich betheiligen und dadurch die Temperaturmessung unsicher machen, so wird, um dies zu verhindern, eine in der Mitte durchbohrte Pappescheibe gleichsam als Schirm über das erste Thermometer bis zu der Stelle geschoben, wo es das Siedegefäss verlässt.

Die Berechnung aus den beiden Thermometeranzeigen ergibt sich nach der Formel:

$$(T - n^0).(T - t) \times 0{\cdot}000155 = C;$$

in derselben bedeutet T die Temperaturanzeige des im Siedegefässe, t jene des ausserhalb desselben befindlichen Thermometers, n^0 die Anzahl Grade, bis zu welchen der Queck-

silberfaden des ersteren Thermometers die zu ermittelnde Temperatur wirklich besitzt, die Zahl 0·000155 ist der Coëfficient der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im Glase. Würde z. B. eine Flüssigkeit im Thermometer den Siedepunkt 160^0 (T) anzeigen, dessen Röhre bis zum $15.^0$ (n^0) sich im Siedegefässe befindet, das äussere Thermometer aber die Temperatur (t) von 40^0 zeigen, so würde die Ausdehnung des Quecksilberfadens, wenn er seiner ganzen Länge nach auf 160^0 erhitzt wäre, um $2·679^0$ länger sein [(160 — 15).(160 — 40) × 0.000155 = 2·6797]. Demnach ist zu dem beobachteten Siedepunkte diese Zahl zu addiren, um den corrigirten Siedepunkt zu erhalten.

Dieser Berechnungsweise haftet jedoch ein Fehler an, weil die dem erwärmten Raume näher liegenden Theile des Quecksilberfadens nach den Gesetzen der Wärmeleitung eine höhere Temperatur haben müssen als die entfernteren, somit der Werth für t zu klein und der darnach berechnete Werth für die Correctur zu gross ausfällt. Um diesen Fehler zu corrigiren, setzt Holtzmann anstatt des berechneten Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers im Glase (0·000181—0·000026 = 0·000155) einen etwas kleineren, nämlich 0·000135, ein und berechnet die Correction nach den Formeln: $0·000135 n^0 . (\Theta - \vartheta)$; oder $0·000155 n^0 . (\Theta - \vartheta)$, wo Θ die Temperatur im Siedegefässe, ϑ jene des äusseren Thermometers und n^0 die Anzahl Grade ist, welche das Quecksilber ausserhalb des Siedegefässes einnimmt. Unter Zugrundelegung des kleineren Ausdehnungscoëfficienten ergibt sich für obiges Beispiel, nach der Holtzmann'schen Formel berechnet [(0·000135 × 145).(160 — 40) = 2·349], die Correctur 2·349, um welche die beobachtete Temperatur (160^0) zu erhöhen ist. Für kürzere Quecksilberfäden genügt diese Correctur, bei längeren aber, von denen ein beträchtlicher Theil die Temperatur der umgebenden Luft hat, fällt die solcher Art berechnete Temperatur zu niedrig aus. Es müsste zur Bestimmung der mittleren Temperatur des herausragenden Fadens der mathematische Calcul herangezogen werden, wobei die Gesetze der Wärmeleitung in Stäben Anwendung finden können.

Luftthermometer.

20. Die Besprechung anderer zu thermometrischen Bestimmungen benützter Apparate liegt ausserhalb der dem Commentar gestellten Grenzen. Nur ist zu bemerken, dass als eigentliches Normalthermometer das Luftthermometer benützt und hauptsächlich gebraucht wird, um die Angaben anderer Thermometer vergleichbar zu machen. Die Luftthermometer werden nach zwei Principien eingerichtet, entweder misst man mittelst derselben die Ausdehnung, welche die Luft unter constantem Drucke erleidet, oder man misst bei constantem Volum der Luft die Aenderung des Druckes (die Expansionskraft), welchen die Luft durch die Temperaturerhöhung hervorbringt. Die nach dem einen oder nach dem anderen Principe hergestellten Apparate lassen sich weder in so handlicher Form, wie Quecksilberthermometer einrichten, noch ebenso bequem und leicht allgemein anwenden, erfordern auch zu umständliche Rechnungen und wiederholte Versuche, als dass sie dem täglichen Gebrauche genügen könnten. Dagegen bieten sie den grossen Vortheil, dass sich bei ihnen die Ausdehnungsverhältnisse des Glases innerhalb weiterer Temperaturgrenzen nicht erheblich bemerkbar machen. Der Ausdehnungscoëfficient der Luft ist etwa 150mal so gross, wie der des Glases. Luftthermometer, aus verschiedenen Glassorten hergestellt, gehen bis 200^0 völlig gleich, und erst bei 350^0 beträgt der Unterschied in den Temperaturanzeigen eines aus (bleihältigem) Krystallglas und eines aus (Kieselsäure reichem) Natronglas hergestellten Luftthermometers nur $0·5^0$. Versuche haben ergeben, dass das Ausdehnungsgesetz der Luft dasselbe ist, welches auch ihre Dichtigkeit sei, die Luftthermometer zeigen, in denselben Raum eingeführt, die gleiche Temperatur und liefern bis zu den Temperaturen $300—400^0$ vollkommen vergleichbare Resultate. Bei Temperaturmessungen nach dem Luftthermometer, ist jene Temperaturänderung die eines Grades, welche bei constantem Drucke das Volumen der Luft um den hundertsten Theil desjenigen Raumes ausdehnt, um welchen sie bei der Temperaturerhöhung vom Gefrierpunkte bis zum Siedepunkte des Wassers ausgedehnt wird.

Durch vergleichende Versuche ist nachgewiesen, dass die Quecksilberthermometer in allen Temperaturen, ausser bei 0° und 100° (die durch directe Versuche ermittelten Fixpunkte), in ihren Angaben von dem Luftthermometer abweichen. Die Grösse und Art der Abweichung hängt wesentlich von dem Ausdehnungscoëfficienten des Glases ab, aus welchem das Thermometer verfertigt wird; auch werden die Angaben mit steigender Temperatur immer ungleicher, so dass bei genaueren Versuchen die Angaben der Quecksilberthermometer nicht mehr vergleichbar sind, daher die Temperaturen immer nach Graden des Luftthermometers angegeben werden sollen. Man kann sich jedoch dazu der Quecksilberthermometer bedienen, indem man dieselben nach dem Luftthermometer graduirt. Da die Temperaturbestimmungen mit dem Luftthermometer immer eine ausgedehntere Versuchsreihe bedingen, so pflegt man zur Reduction der Angaben der Quecksilberthermometer auf das Luftthermometer die Vergleichung nur mit einem sorgfältig hergestellten (Normal-) Quecksilberthermometer vorzunehmen und mit diesem den Gang der zu Messungen zu benützenden Thermometer zu vergleichen. Man entwirft für jedes Thermometer eine Tabelle, in welcher der Werth der an demselben abgelesenen Grade in Graden des Luftthermometers angegeben ist, mittelst welcher dann zu allen Messungen die bequemeren und genauere Ablesungen gestattenden Quecksilberthermometer benützt werden können.

Aenderungen des Aggregatzustandes durch die Wärme. Schmelzen. Verdampfen. Sieden.

21. Die Art der Lagerung und des Zusammenhanges der Molecüle eines Körpers hängt vom jeweiligen Wärmezustande desselben ab. Die Zufuhr, beziehungsweise die Entziehung von Wärme, ist für sich allein oder unter Mitwirkung des Druckes das Mittel Aggregatveränderungen in den Körpern hervorzurufen. Wie die Erfahrungen gegenwärtig liegen, darf geschlossen werden, es sei möglich, jeden Körper in jeden der drei Aggregatzustände zu verwandeln. Eine Grenze der Ueberführbarkeit fester Körper in den flüssigen Zustand und flüssiger Körper in Gasform, ist nur durch die Zusammensetzung und das chemische Verhalten beider in so weit gesetzt, wenn zusammengesetzte Körper in Folge der Erwärmung, noch bevor eine Aenderung ihres Aggregatzustandes eintritt, in einfachere Verbindungen oder in ihre elementaren Bestandtheile zerfallen oder dissociirt werden. Abhängigkeit des Aggregatzustandes der Körper von der Temperatur.

Die Temperaturen, unter welchen Aggregatänderungen eintreten, sind bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden, aber für jeden genau begrenzt, so dass sie zur Charakterisirung derselben verlässliche Anhaltspunkte bieten und als Erkennungszeichen dienen können.

22. Werden feste Körper hinreichend stark erwärmt, so zeigen sie, falls ihre chemische Zusammensetzung keine Aenderung erleidet, die Erscheinungen der Schmelzung, d. h. sie werden flüssig. Die Temperatur, bei welcher ein Körper flüssig wird, nennen wir seine Schmelztemperatur — den Schmelzpunkt. Die Schmelztemperaturen liegen zwischen den weitesten Grenzen. Geschmolzene Körper bleiben nur so lange flüssig als sie bei ihrer Schmelztemperatur erhalten werden, sie erstarren, sobald die Wärmezufuhr abnimmt. Schmelzung. Schmelzpunkt.

Es ist wohl möglich, unter besonderen Vorsichten eine Flüssigkeit zu überkälten d. h. sie unter ihrem Gefrierpunkt zu erhalten, ohne dass sie fest wird, aber die Wahrnehmung lehrt, dass im Momente des Festwerdens die Temperatur zu derjenigen steigt, bei welcher der feste Körper schmilzt.

Erstarrungspunkt. Die Erstarrungstemperatur, d. i. die Temperatur, bei welcher eine Flüssigkeit zu erstarren beginnt, ist daher eine ebenso feste als die Schmelztemperatur und ist für ein und dieselbe Substanz mit der letzteren identisch. Die Eigenthümlichkeit des Ueberkältens wird beim Wasser, beim Phosphor, Schwefel, am Essigsäurehydrat, Naphtalin u. s. w. beobachtet. Durch Eintragen eines festen Theilchens des betreffenden Körpers erfolgt jedoch sofort das Erstarren, während welchem die Temperatur sich bis, jedoch niemals über den Schmelzpunkt der betreffenden Substanz erhebt.

Erscheinungen beim Schmelzen. 23. Der Uebergang der festen Körper in den flüssigen Zustand, in welchem die Cohäsion beträchtlich kleiner als im festen Zustande ist, hat jedenfalls eine Lockerung im Zusammenhange der Molecüle zur Folge. Dieser Lockerung entsprechend, tritt im Momente des Schmelzens auch eine Volumänderung der Körper ein, die sich bei den meisten durch eine Vergrösserung des Volums, bei einigen aber durch eine Zusammenziehung kund gibt. Letzteres ist der Fall beim Eise, welches im Momente des Schmelzens sich plötzlich zusammenzieht, so dass das Volum des Wassers von 0^0 nur ungefähr $0 \cdot 9^0$ desjenigen des Eises von 0^0 ist (nach Kopp's Versuchen gibt 1 Cubikcentimeter Wasser beim Gefrieren $1 \cdot 102$ Cubikcentimeter Eis von 0^0). Bei den meisten Körpern tritt im Momente des Schmelzens eine plötzliche Ausdehnung ein, und zwar stellt sich diese entweder unvermittelt ein oder es wächst die Ausdehnung schon vor dem Eintritte des Schmelzens mehr oder weniger rasch an. Der Phosphor dehnt sich bis zur Schmelztemperatur regelmässig aus und erfährt im Momente des Schmelzens eine plötzliche Ausdehnung von $3 \cdot 43$ Procent. Auch der Schwefel zeigt beim Schmelzen eine plötzliche Volumvergrösserung, dessen Ausdehnung nimmt jedoch schon nahe der Schmelztemperatur rasch zu. Das Wachs zeigt beim Schmelzen keine plötzliche Ausdehnung; die bedeutende Volumvergrösserung, welche geschmolzenes Wachs zeigt, kommt ganz auf die starke Ausdehnung vor dem Schmelzen. Das Wachs und die Fette schmelzen nicht plötzlich, sondern erweichen allmälig, so dass sich keine Grenze angeben lässt, wo sie noch fest und wo sie schon flüssig werden. Bei Ermittelung des Schmelzpunktes kommen diese Eigenthümlichkeiten zu berücksichtigen, indem bei Substanzen, deren Schmelzpunkt dieses Verhaltens wegen schwer zu ermitteln ist, die Bestimmung des Erstarrungspunktes zum Ziele führt.

Wärmeverbrauch. 24. Beim Uebergange der Körper aus dem festen in den flüssigen Zustand tritt eine Aenderung in der Lage der Molecüle ein, es werden dieselben aus einer Lage, in der sie durch die gegenseitige Wirkung der Molecularkräfte festgehalten werden, in eine solche gebracht, dass sie sich gegenseitig freier bewegen können. Bei dieser Umlagerung müssen also die Kräfte, welche die Molecüle in einer gewissen Gleichgewichtslage halten, überwunden werden. Somit muss beim Schmelzen eines Körpers Arbeit geleistet werden. Diese vermittelt die Wärme, welche beim Schmelzen dem Körper zugeführt, durch das Thermometer aber nicht angezeigt wird.

Dass in der That beim Schmelzen eine gewisse Wärmemenge verschwindet, ergibt sich bei aufmerksamer Beobachtung des Schmelzvorganges. Es ist nicht ausreichend, um einen Körper zum Schmelzen zu bringen, dass man denselben bis zur Schmelztemperatur erhitzt. Der Körper wird nämlich nicht sofort seiner ganzen Masse nach flüssig, er schmilzt nur nach und nach, und trotz der stetigen Wärmezufuhr steigt die Temperatur des Körpers nicht, sie bleibt vielmehr bis zu dem Momente constant, bei welchem alle Theile des Körpers flüssig geworden sind. Es muss also dem auf seine Schmelztemperatur erwärmten Körper noch weiter Wärme zugeführt werden, um die Arbeit zu leisten, welche die Ueberführung in den flüssigen Aggregatzustand bedingt.

Schmelzwärme. 25. Da diese Wärme keine Temperaturänderung bewirkt, so nahm man an, sie sei im Innern des Körpers gebunden und nennt sie deshalb gebundene, latente Wärme. Im Sinne der mechanischen Wärmetheorie wird sie als Schmelzwärme bezeichnet. Die Schmelzwärme steht mit den specifischen Wärmen, d. h. den

Wärmemengen, welche die Gewichtseinheit eines jeden Körpers (1 Kilogramm) zur Temperaturerhöhung um 1 Grad braucht, in engen Beziehungen. Man hat beim Acte der Schmelzung zwei Phasen zu unterscheiden. Zunächst muss die Cohäsion der Molecüle des festen Körpers überwunden und dann müssen die Molecüle in die dem flüssigen Aggregatzustande entsprechende Gleichgewichtslage gebracht werden. Bei jedem dieser Vorgänge wird Wärme verbraucht, deren Menge bei den verschiedenen Körpern auch für jeden dieser Vorgänge verschieden ist. Das Mass der zur Ueberwindung der Cohäsion nöthigen Wärme ist der Elasticitätscoëfficient des Körpers, d. h. eine je grössere Kraft erfordert wird, um die Theilchen eines Körpers durch Zug von einander zu entfernen, eine um so grössere Wärmemenge ist nöthig, um beim Schmelzen die Cohäsion der Molecüle zu überwinden. Das Mass für die nothwendige Wärme zur Ueberführung in die dem flüssigen Aggregatzustande entsprechende Gleichgewichtslage ist der Unterschied zwischen den specifischen Wärmen des festen und des flüssigen Körpers. Denn dieser Unterschied zeigt, wie viel mehr Wärme in dem flüssigen Aggregatzustande nöthig ist, um dem Körper eine gleiche Temperaturerhöhung wie im festen Zustande zu ertheilen. Die Schmelzwärme besteht aus der Summe dieser beiden Wärmemengen.

Der aus den vorstehenden theoretischen Betrachtungen folgende Verbrauch der Wärme beim Schmelzen lässt sich auch durch den Versuch nachweisen. 1 Kilogramm fein zerstossenes, genau auf 0^0 erkaltetes Eis wird unter entsprechender Vorsicht mit 1 Kilogramm Wasser von der Temperatur 80^0 zusammengemischt. Die Temperatur der 2 Kilogramme Wasser ist nach erfolgter Schmelzung des Eises 0^0, somit wurde alle Wärme, welche das Kilogramm Wasser von 80^0 abgegeben hat, nur zur Schmelzung des Eises verwendet, eine Temperaturerhöhung hat hierbei nicht stattgefunden.

Erscheinungen beim Erstarren.

26. Die beim Erstarren geschmolzener Körper auftretenden Erscheinungen weisen gleichfalls den Verbrauch von Wärme während des Schmelzens nach. Ein unter die Erstarrungstemperatur abgekühlter, flüssiger Körper erwärmt sich im Momente des Festwerdens bis zu seiner Schmelztemperatur, es tritt also die beim Schmelzen verbrauchte Wärme beim ersteren wieder hervor, indem sie den durch die Abkühlung unter die Schmelztemperatur bewirkten Wärmeverlust ersetzt.

Einfluss des Druckes beim Schmelzen und Erstarren.

27. Der Schmelzpunkt eines Körpers wird allerdings auch von dem Drucke beeinflusst, unter welchem das Schmelzen oder Erstarren stattfindet, und zwar derart, dass mit dem Drucke ein Steigen der Schmelzpunkte erfolgt. Indess macht sich dieser Einfluss erst bei Druckverhältnissen erheblich bemerkbar, die weit über den gewöhnlich herrschenden Atmosphärendruck hinausgehen, daher er für die pharmaceutische Technik bedeutungslos erscheint.

Schmelzpunkt von Gemischen.

28. Beachtenswerth ist die Thatsache, dass der Schmelzpunkt eines Gemisches aus zwei oder auch mehreren Substanzen von dem seiner Bestandtheile verschieden, zumeist niederer als der seiner einzelnen Bestandtheile ist. Dieses Verhalten zeigt sich sowohl bei Metall-Legirungen als auch bei anderen, insbesondere organischen Substanzen, Gemischen von verschiedenen fetten Säuren und verwandten Körpern. Dasselbe wird vielfach auch für technische Zwecke ausgenützt. Man setzt schwer schmelzbaren Substanzen sogenannte Flussmittel zu, die mitunter für sich schwerer schmelzbar sind als die Stoffe, deren Schmelzung sie befördern. So wird die Schmelzbarkeit des Eisens durch einen Zusatz von Kohlenstoff erleichtert, und zwar schmilzt das kohlenstoffreichere Gusseisen bei niedereren Temperaturen als der kohlenstoffärmere Stahl.

Bestimmung des Schmelzpunktes.

29. Die Ermittelung des Schmelzpunktes, beziehungsweise des Erstarrungspunktes geschieht nach verschiedenen Methoden und kommen dabei auch verschiedene Apparate in Anwendung. Bei Auswahl derselben ist die Beschaffenheit und das Verhalten der zur Schmelzpunktbestimmung vorliegenden Substanz während des Schmelzens, deren Menge und insbesondere der Zweck der Bestimmung und die darnach erforderliche Genauigkeit massgebend. Körper, welche beim Erhitzen eine Umwand-

lung oder Zersetzung erleiden, bevor ihr Schmelzpunkt erreicht ist, entziehen sich überhaupt der Ermittelung desselben.

Verfahren. 30. Das einfachste Verfahren bei Bestimmung des Schmelzpunktes ist das auch bei Bestimmung des Eispunktes gebräuchliche; man bringt einen Theil der Substanz zum Schmelzen, trägt in die geschmolzene Masse bei langsamer Zufuhr von Wärme noch ungeschmolzene Substanz ein, beachtet die Temperatur, welche das gehörig bewegte Gemenge von geschmolzener und ungemolzener Substanz annimmt und lässt jenen Temperaturgrad als Schmelzpunkt gelten, bei welchem die Temperatur des Gemisches sich längere Zeit constant erhält. Als Gefäss benützt man ein weiteres Proberohr oder ein engeres kleines Becherglas; das eine, wie das andere wird in einem weiteren Becherglase mittelst Korkringe befestigt. Der einige Centimeter weite Zwischenraum beider Gefässe wird, wenn die Substanz unterhalb dem Siedepunkte des Wassers schmilzt, mit destillirtem Wasser, andernfalls mit einer anderen, erst bei höheren Temperaturen siedenden, aber völlig farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit, Schwefelsäurehydrat, Paraffin u. dgl. beschickt, so dass das Niveau derselben nur wenige Millimeter die im inneren Gefässe schmelzende Masse überragt. In das Proberohr oder das engere Becherglas wird die zu prüfende Substanz gebracht. Der so hergestellte Apparat wird auf einem Drahtnetze, das mit einer gleichförmigen Asbestschichte bedeckt ist, langsam angewärmt, während das Thermometer entsprechend befestigt in die zu schmelzende Substanz derart eingesenkt wird, dass sowohl dessen Gefäss als der Quecksilberfaden mindestens bis zur Theilung in die schmelzende Masse taucht, aber vom Boden des Gefässes noch etwas absteht. Mittelst eines dünnen Glasstabes wird das schmelzende Gemenge in Bewegung gebracht, damit ein Ueberhitzen vermieden werde. Dieses Verfahren ist indess nur dann ausführbar, wenn genügendes Material zur Verfügung steht.

Derselbe Apparat lässt auch die Bestimmung des Erstarrungspunktes vornehmen. Man bringt ein nicht zu geringes Quantum des zu untersuchenden Körpers zum vollen Schmelzen und beobachtet die Temperatur an dem in die Schmelze tauchenden Thermometer. Bei langsamem Abkühlen tritt das Erstarren der geschmolzenen Masse ein, während welchem der Stand des Thermometers einige Zeit constant bleibt, die hiebei beobachtete Temperatur ist die Schmelztemperatur der Substanz. (Vergl. pag. 14.)

Zumeist sind die zur Schmelzpunktbestimmung verfügbaren Mengen von Substanz sehr geringe, weshalb nachfolgendes Verfahren am gebräuchlichsten ist.


Fig. 2.

Man stellt sich zunächst aus leicht schmelzbaren Glasröhren dünnwandige, capillar verjüngte, doch nicht zu enge Röhrchen dar, die am ausgezogenen Ende zugeschmolzen werden. In diese Röhrchen bringt man die sorgfältigst getrocknete, wenn es ihre Consistenz zulässt, fein gepulverte oder vorher geschmolzene Substanz so ein, dass das zugeschmolzene Ende des Röhrchens etwa bis 1 Centimeter hoch erfüllt ist. Gelingt das Einbringen der gepulverten Substanz nicht in der angegebenen Weise, so saugt man die vorher vorsichtig geschmolzene Probe in das an beiden Enden offene Röhrchen in die verengte Stelle ein und schmilzt erst dann dasselbe zu. Solcher Art beschickte Röhrchen müssen jedoch, bevor sie zur Probe verwendet werden, einige Zeit (bis zu 2 und 3 Tagen) an einem kalten Ort bewahrt werden, damit ihr Inhalt zuverlässig vollkommen erstarrt ist. Die so beschickten Röhrchen werden mittelst einer Klammer oder eines Gummiringes an das in Zehntelgrade getheilte Thermometer derart befestigt, dass das zugeschmolzene, die Substanz enthaltende Ende in nahe Berührung mit dem Thermometergefässe kommt und nicht über letzteres hinausreicht. (Fig. 2.)

Das solcher Art mit 1 oder 2 Röhrchen montirte Thermometer wird in geeigneter Weise an einem Träger in die Mitte eines etwa 150 Cubikcentimeter fassenden Becherglases so eingesenkt, dass es etwa 2 Centimeter vom Boden des Gefässes absteht. Letzteres wird, je nachdem der Schmelzpunkt der Substanz unter der Siede-

temperatur des Wassers oder darüber liegt, mit destillirtem Wasser oder mit Schwefelsäurehydrat oder mit Paraffin (wenn die Schmelztemperatur höher als 180° ist) derart beschickt, dass der Anfang der Theilung des Thermometers noch von der Flüssigkeitsschichte bedeckt ist, sonach der nöthigen Correctur wegen die Länge des über dem Flüssigkeitsniveau befindlichen Quecksilberfadens genau bestimmt werden kann. Das Becherglas wird auf eine Unterlage von Asbest gestellt und durch eine untergestellte Lampe langsam erhitzt, wobei durch Umrühren mit einem Glasstabe die gleichmässige Erwärmung der Flüssigkeit gefördert wird. Die Wärmezufuhr muss so geregelt werden, dass das Ansteigen um je 1° deutlich verfolgt werden kann. Der Apparat ist so aufzustellen, dass er gut belichtet und jede Veränderung der Substanz scharf wahrgenommen werden kann. Farblose Substanzen beobachtet man bei durchfallendem, dunkler gefärbte bei auffallendem Lichte. Bei vielen, insbesondere organischen Substanzen wird das Erkennen der Schmelztemperatur dadurch erleichtert, dass dieselben beim Uebergange in die flüssige Form durchsichtig werden, während sie im starren Zustande undurchsichtig sind. In vielen Fällen sintert die Substanz kurz vor ihrem Schmelzpunkte etwas zusammen und dann tritt plötzlich die Verflüssigung ein. In dem Momente, wo dies geschieht, wird der Stand des Thermometers abgelesen. Manche Substanzen, insbesondere Fette und Wachsarten, dehnen sich schon vor dem Schmelzpunkte aus und erweichen, so dass es schwierig ist, den Moment der Verflüssigung zu erkennen.

Bei diesem Verfahren ist es wegen der geringen Menge des Versuchsobjectes, an welcher der Schmelzvorgang beobachtet wird, nicht möglich, das Stationärbleiben der Temperatur während des Schmelzvorganges wahrzunehmen und kann daher dieses Kriterium als Erkennungsmittel der Schmelztemperatur nicht benützt werden. Ebenso ist auch die Beobachtung des Erstarrungspunktes als Controle für den wahrgenommenen Schmelzpunkt nicht ausreichend, es muss durch Wiederholung des Versuches mit anderen beschickten Röhrchen die Richtigkeit der Beobachtung festgestellt werden.

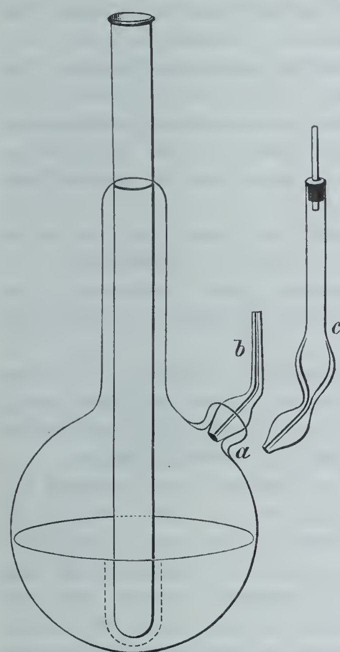


Fig. 3.

31. In chemischen Laboratorien wird mit Vorliebe der von R. Anschütz und G. Schultz construirte Apparat zu Schmelzpunktsbestimmungen benützt. Seiner Einfachheit wegen und weil er mit der von Roth angebrachten Modification Correcturen entbehrlich macht, empfiehlt sich dessen Benützung auch für pharmaceutische Zwecke. Apparat von Anschütz und Schultz.

Dieser Apparat besteht, wie aus beistehender Figur 3 ersichtlich ist, aus einer Kochflasche oder einem Kolben mit runden oder, um ihn direct standfähig (aber auch bei hohen Temperaturen minder widerstandsfähig!) zu machen, mit eingedrücktem Boden, in dessen Hals ein längerer, ziemlich weiter Reagenscylinder eingeschmolzen ist, dessen Ende so weit vom Boden des Kolbens abstehen soll, dass es beim seitlichen Durchsehen, wenn der Kolben mit Schwefelsäure beschickt ist, vollkommen deutlich sichtbar bleibt. Am oberen Theile des Kolbenbauches befindet sich eine Tubulatur, a, in welche sowohl die capillare Röhre b als das mit entwässertem Chlorcalcium gefüllte Rohr c eingeschliffen sind. Durch die Tubulatur füllt man den Kolben bis zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure oder mit geschmolzenem Paraffin. Um den Schmelzpunkt einer Substanz zu bestimmen, hat man nur nöthig, sie in ein Schmelzpunktröhrchen zu bringen und dieses mit dem Thermometer in den eingeschmolzenen Reagenscylinder, in dessen Boden etwas Asbest zum Schutze des

letzteren sich befindet, einzustellen, hierauf den Apparat auf einem doppelten Drahtnetze allmälig zu erhitzen. Während des Gebrauches wird die Röhre b, welche die Communication mit der Luft vermittelt, in die Tubulatur gesteckt; nach der Abkühlung vertauscht man, wenn der Apparat mit Schwefelsäure beschickt ist, die Röhre b mit dem Chlorcalciumrohr c, um zu verhüten, dass die Schwefelsäure Wasser anzieht.

Modificirt von Roth.

32. Die Modification, welche Roth in seinem Apparate anbrachte, besteht im Wesentlichen darin, dass der den Reagenscylinder umfassende Hals beträchtlich länger ist und die Tubulatur nicht im Bauche des Kolbens, sondern im oberen Halstheile angebracht wird. Hiedurch wird es möglich gemacht, den Kolben bis nahe an den Hals mit Schwefelsäure zu füllen, die beim Erhitzen noch etwas weiter ansteigt, wodurch das Innenrohr bis zu einer beträchtlichen Höhe umgeben und auf die ihr eigene Temperatur erwärmt wird.

Solcher Art befindet sich der Quecksilberfaden des Thermometers in der von der heissen Schwefelsäure erwärmten Luftschichte und wird so nahe auf die Temperatur des schmelzenden Körpers gebracht, dass, wie vergleichende Versuche ergaben, die in diesem Erhitzungsbade direct gefundenen Werthe mit den nach gewöhnlicher Methode ermittelten und dann corrigirten übereinstimmten. Bei den nach diesem Verfahren gefundenen Schmelzpunkten wird daher jede Correctionsberechnung entbehrlich, welche bei den vorher beschriebenen Verfahren nicht unterlassen werden darf, insbesondere wenn die gefundenen Werthe mit den Angaben anderer Forscher vergleichbar werden sollen. (Vergl. pag. 11.)

Cautelen.

33. Bei jedem, also auch bei dem vorstehend erklärten Verfahren ist es unerlässlich, die Substanz in vollkommen getrocknetem Zustande zu verwenden, weil durch einen auch nur geringen Wassergehalt des Präparates dessen Schmelzpunkt in der Regel herabgedrückt wird. Selbstverständlich hat diese Forderung auf Krystallwasser hältige Verbindungen keine Anwendung.

Bei Benützung des Thermometers ist darauf zu achten, dass das mit dem Schmelzröhrchen adjustirte Thermometer nicht in die bereits angewärmte Flüssigkeit, sondern noch vor dem Beginn der Erwärmung eingetaucht werde, damit die möglichst gleichförmige Temperatur zwischen Instrument und Flüssigkeit erhalten bleibe.

Ein besonderes Augenmerk ist auf die pag. 10 erörterten Verschiebungen des Nullpunktes zu richten. Eine längere (halbstündige) Erhitzung auf 100^0 erzeugt, je nach den Glassorten, verschiedene, $0 \cdot 3^0$—$0 \cdot 8^0$ betragende Depressionen des Nullpunktes. Genauere Schmelzpunktbestimmungen werden daher nur erhalten, wenn das Thermometer nach beendetem Versuche in zerriebenes Eis gebracht und der niederste Stand, den es daselbst einnimmt, als temporärer Nullpunkt angesehen und von diesem an die Temperaturbestimmung nach Graden gemessen wird. Da die Grösse der Depression nicht blos von der Dauer, sondern auch von der stärkeren Erwärmung beeinflusst wird, so ist dieser Umstand besonders bei Schmelzpunktbestimmungen zu beachten, bei welchen die Temperatur über 100^0 beträchtlicher hinausgeht.

Die Angaben über die Schmelzpunkte einzelner Fette weichen wesentlich von einander ab. So wurde der Schmelzpunkt des Rindertalges von verschiedenen Forschern zwischen 37—50^0, der des Hammeltalges zwischen 38—52^0 gefunden. Die Ursache dieser Abweichungen dürfte nicht blos in den Veränderungen, welchen die Fettsubstanz unterliegt, sondern auch in der verschiedenen Art der Ausführung der Schmelzpunktbestimmungen zu suchen sein. (Vgl. den Artikel: Fette und verwandte Körper.)

Verdampfung.

34. Die Flüssigkeiten haben die Eigenschaft in den dritten Aggregatzustand, in Dampfform, überzugehen, und zwar findet dieser Uebergang in zweierlei Weise statt, indem die Dampfbildung entweder blos von der Oberfläche aus oder aus der ganzen Masse der Flüssigkeit erfolgt; im ersteren Falle spricht man vom Verdampfen, Abdunsten, im letzteren vom Sieden der Flüssigkeit. Das Verdampfen findet um so langsamer statt, je mehr die Temperatur der Flüssigkeit von der, bei welcher sie siedet, entfernt ist. Ob es eine Temperatur gibt, bei welcher keine Ver-

dampfung mehr stattfindet oder ob es Flüssigkeiten gibt, die gar nicht verdampfen, erscheint noch eine offene Frage.

Der Uebergang in den dritten Aggregatzustand unterscheidet sich von dem in den zweiten wesentlich dadurch, dass das Schmelzen nur bei einer bestimmten, das Verdampfen bei jeder Temperatur stattfindet. Die Flüssigkeiten haben immerfort das Bestreben Dampfform anzunehmen, dieses wächst jedoch mit der Zunahme der Temperatur und der Abnahme des Druckes, unter dem sie sich befinden. Die Zunahme des letzteren wirkt dem Verdampfungsvermögen entgegen. Dieser vom Druck bewirkte Widerstand kann jedoch durch Steigerung der Temperatur überwunden werden.

35. Der aus einer Flüssigkeit entwickelte Dampf zeigt, je nach den Umständen, unter welchen er sich befindet, ein besonderes Verhalten. Lässt man in eine mit Quecksilber vollständig gefüllte Barometerröhre eine geringe Menge Flüssigkeit aufsteigen, so wird, je nach der Natur der Flüssigkeit, die Quecksilbersäule mehr oder minder beträchtlich herabgedrückt, wie wenn man Luft oder ein anderes Gas in den leeren Raum des Barometers eingeführt hätte. Verhalten der Dämpfe.

Diese Depression ist nicht durch die über der Quecksilbersäule befindliche geringe Flüssigkeitsschichte bewirkt, denn sie erfolgt auch dann, wenn man so wenig Flüssigkeit eingebracht hat, dass dieselbe im leeren Raum des Barometers vollständig verdampft. Insoferne verhält sich der entwickelte Dampf gerade so, wie in denselben eingebrachte Luft. So wie diese durch ihr Ausdehnungsbestreben das Quecksilber herabdrückt, so hat auch der Dampf das Bestreben sich auszudehnen und bewirkt dadurch das Sinken der Quecksilbersäule.

36. Das Volum der Gase ist bei gleicher Temperatur umgekehrt proportional dem Drucke und bei gleichem Drucke gerade proportional der Temperatur, unter dem sich das Gas befindet. Auch die Dämpfe zeigen ein diesem (Mariotte-Gay-Lussac'schen) Gesetze entsprechendes Verhalten, so lange sie nicht mit der Flüssigkeit in Berührung sind, aus der sie sich entwickeln. Wird in eine mit Quecksilber gefüllte Barometerröhre nicht mehr Flüssigkeit gebracht als im leeren Raume derselben verdampfen kann, so lässt sich bei geeigneter Einrichtung des Apparates zeigen, dass beim Gleichbleiben der Temperatur jeder Druckänderung im Barometerrohre eine Volumänderung des Dampfes entspricht, derart, dass jede Steigerung des Druckes eine proportionale Verminderung des Volumens und umgekehrt im Gefolge hat. Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur,

37. So wie jedoch die Gase bei höheren Drucken nicht mehr genau dem Mariotte'schen Gesetze folgen, sondern sich demselben nur mehr annähern, so zeigen sich auch bei den Dämpfen Abweichungen, die um so grösser werden, als der Druck stärker ist, unter dem sie stehen. Je nach der Natur der in Dampf verwandelten Flüssigkeit wächst unter derselben Temperatur bei einer bestimmten Volumverminderung die Spannung des Dampfes viel langsamer als es das Gesetz verlangt, und ist die Spannung bis zu einer bestimmten Höhe gebracht, so hört das Gesetz auf giltig zu sein, die Spannung bleibt constant, dagegen geht ein Theil des Dampfes in den flüssigen Zustand über und es tritt der Fall ein, dass der Dampf mit einem Ueberschusse nicht verdampfter Flüssigkeit in Berührung kommt. Wird in solchem Falle der äussere Druck vermindert, indem man die Barometerröhre aus dem mit Quecksilber gefüllten Sperrgefässe etwas heraushebt, so behält die Quecksilbersäule im Barometerrohre dieselbe Höhe, wie sie im Momente der eingetretenen Condensation des Dampfes war, zum Beweise, dass die Dampfspannung keine Aenderung erlitten hat, dagegen nimmt die condensirte Flüssigkeit Dampfform an. Ist dies so vollständig erfolgt, dass keine Flüssigkeit mehr im Barometerrohre sichtbar ist, so hat eine weitere Volumvermehrung eine Abnahme der Dampfspannung zur Folge. dem Drucke.

Wird dagegen der Druck in der Barometerröhre durch tieferes Einsenken in die Sperrflüssigkeit vermehrt, so wird durch die Verkleinerung des Dampfraumes die Elasticität des Dampfes nicht erhöht, es wird vielmehr in dem Verhältnisse als der Dampfraum kleiner wird, mehr Dampf condensirt und schliesslich aller Dampf zum

Verschwinden gebracht, indem die condensirte Flüssigkeit bis an das zugeschmolzene Ende der Barometerröhre reicht. Sind also in einem Raume Dampf und Flüssigkeit zugleich vorhanden, so ist bei einer und derselben Temperatur eine weitere Compression des Dampfes nicht mehr möglich; es wird durch jede Vermehrung des Druckes ein Theil des Dampfes flüssig, während der übrig bleibende immer dieselbe Spannung beibehält. Diese Spannung ist somit die grösste, welche der Dampf bei der gegebenen Temperatur haben und damit dem äusseren Drucke das Gleichgewicht halten kann; wird letzterer gesteigert, so erhöht sich nicht die Dichtigkeit und Spannung des Dampfes, er wird in flüssige Form überführt.

Man bezeichnet die grösste Spannung, welche der Dampf bei einer gegebenen Temperatur erhalten kann, das Maximum der Spannkraft und den mit solchem Dampf erfüllten Raum mit Dampf gesättigt; den Moment, in welchem in Folge der Abnahme der Temperatur oder der Steigerung des Druckes der Dampf theilweise niedergeschlagen wird, den Thaupunkt. Die Maximalspannung ist in einem abgeschlossenen Raume stets vorhanden, wenn sich in demselben zugleich Flüssigkeit befindet.

Verhalten der Dämpfe zum Mariotte- und Gay-Lussac'-schen Gesetze.

38. Im Allgemeinen lässt sich das Verhalten der Dämpfe kurz im Folgenden charakterisiren: Ist der Dampf gesättigt, so wird bei Erhöhung der Temperatur die Spannung des schon gebildeten Dampfes vermehrt, zugleich erfolgt aber auch die Bildung von einer neuen Quantität Dampf von stärkerer Spannung, so dass letztere viel rascher wächst als dem Gay-Lussac'schen Gesetze entspricht; ist dagegen der Dampf ungesättigt, so ist dessen Spannung abhängig von dem Raume, den der Dampf einnimmt und von der Temperatur, welche er besitzt, d. h. er folgt dem Gay-Lussac'- und Mariotte'schen Gesetze.

Bei Temperaturerniedrigung folgt die Dampfspannung diesen Gesetzen bis die Sättigung erreicht ist, von da an schlägt sich ein Theil des Dampfes nieder, die Spannung des nicht verflüssigten Theiles wird nun mehr abhängig von der Temperatur des Raumes, in welchem sich derselbe befindet.

Bei Vergrösserung des Dampfraumes folgt der ungesättigte Dampf den vorerwähnten Gesetzen, der gesättigte erreicht unter gleichzeitiger Bildung von neuem Dampfe die der Temperatur entsprechende grösste Spannung.

Bei Steigerung des Druckes folgt der ungesättigte Dampf den erwähnten Gesetzen bis dessen Sättigung erreicht ist, in diesem Momente wird Dampf niedergeschlagen; die Dampfspannung zeigt das der Temperatur entsprechende Maximum.

So lange der Dampf den beiden Gesetzen folgt, heisst er ungesättigt oder trocken, im Falle der Temperaturerhöhung überhitzt, wenn überschüssige Flüssigkeit nicht vorhanden ist.

Verdampfung in gashältigem Raume.

39. Geht die Verdampfung einer Flüssigkeit in einem mit Gasen gefüllten Raume vor sich, so erfolgt eine Mischung der Gase und Dämpfe, die Verdampfung geschieht aber langsamer als im luftleeren Raume, das schliessliche Resultat ist jedoch dasselbe, der Raum nimmt so viel Dampf auf als der jeweilig herrschenden Temperatur entspricht. Dabei macht sich das Gesetz von Dalton geltend, wonach der Gesammtdruck sich aus der Summe der Pressungen der einzelnen Gase und Dämpfe zusammensetzt.

Dampfbildung in gemischten Flüssigkeiten.

40. Flüssigkeiten, die sich nicht mischen, scheinen auch nicht mit ihren Dämpfen auf einander zu wirken. Mischen sich aber beide, so ist der Dampfdruck kleiner als die Summe der Pressionen beider Flüssigkeiten, zuweilen selbst kleiner als der der leichter verdampfbaren Flüssigkeit. Schwimmt von zwei schwerer mischbaren Flüssigkeiten die eine über der anderen, so ist der Dampfdruck der aufschwimmenden Flüssigkeit von seinem Maximum wenig verschieden, wenn sie zugleich die flüchtigere ist.

Unterschiede zwischen Gasen und Dämpfen.

41. Nach den bisherigen Erörterungen haben die Dämpfe, wenn sie von ihrem Condensationspunkte weit entfernt sind, dieselben Eigenschaften, wie die Gase, ihr Volum hängt nur von dem Drucke ab, unter dem sie stehen und von der

Temperatur, die sie besitzen. In der Nähe des Condensationspunktes weichen sie jedoch von diesem Verhalten ab, sie werden bei gegebener Temperatur durch zunehmende Drucke immer mehr zusammengepresst, bis sie bei einem Maximum des Druckes flüssig werden; sie condensiren sich aber auch bei constantem Drucke aber sinkender Temperatur immer mehr, bis sie bei einer bestimmten Temperatur plötzlich flüssig werden. Dieses Verhalten begründet indess keinen Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen.

Es ist gelungen, selbst die sogenannten permanenten Gase so weit zu comprimiren, dass sie ganz dieselben Erscheinungen darbieten, wie die Dämpfe, und ebenso hat man viele Gase unter dem Drucke einer Atmosphäre durch starke Abkühlung flüssig gemacht, viele derart flüssig gemachte Körper zum Erstarren gebracht und dabei zu zeigen vermocht, dass die erstarrten Gase ebenso einen constanten Schmelzpunkt haben, wie die Körper, welche in höheren Temperaturen geschmolzen werden. Weitere Beobachtungen und Versuche haben auch ergeben, dass die condensirbaren Gase von einer bestimmten Temperatur an — sie wird die kritische genannt — sich nicht mehr in flüssige Form bringen lassen, sie bleiben selbst auf die kleinsten Volumina comprimirt gasförmig. Für Kohlensäure liegt die kritische Temperatur bei 31°, für Stickoxydul bei 36·5°. Ueber diese Temperaturen erwärmt, lassen sich diese beiden Gase durch Druck allein nicht verflüssigen, sobald jedoch die Temperatur auch nur um ein Minimum unter die kritische sinkt, tritt durch Druck die Verflüssigung der Gase ein. Das Volum, welches die Gase bei dem Drucke, der die Verflüssigung bewirkt, besitzen, wird als das kritische bezeichnet.

Kritische Temperatur.

Aus diesen an Gasen und Dämpfen wahrgenommenen Verhalten wird gefolgert, dass der Gas- und der flüssige Zustand der Körper nur weit getrennte Formen eines und desselben Aggregatzustandes sind, die durch eine Reihe allmäliger Abstufungen so ineinander übergeführt werden können, dass nirgends eine Unterbrechung der Stetigkeit in diesen Uebergängen bemerkbar ist. Oberhalb der kritischen Temperatur lässt sich z. B. die Kohlensäure auf ein Volum zusammenpressen, das nicht grösser ist als das Volum der unterhalb der kritischen Temperatur verflüssigten Kohlensäure, ein besonderes Merkmal lässt sich beim Uebergange aus der einen in die andere Form nicht wahrnehmen.

Der flüssige und gasförmige Aggregatzustand ist sonach nur eine Function des Druckes und der Temperatur, und in streng wissenschaftlicher Auffassung lässt sich ein begrifflicher Unterschied mit der Bezeichnung Dampf und Gas nur insoferne aufstellen, als man die elastischen Flüssigkeiten mit dem Ausdrucke Dampf bezeichnet, insolange sie durch Druck allein verflüssigt werden können, mit dem Ausdruck Gase aber, sobald sie durch Druck allein nicht mehr in flüssigen Zustand gebracht werden können, d. h. auf oder über ihre kritische Temperatur erwärmt sind.

Aus der Continuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes ergibt sich die theoretische, durch Versuche bestätigte Forderung, dass auch für die Flüssigkeiten eine kritische Temperatur bestehen müsse, über die hinaus erwärmt, dieselben nicht mehr als flüssig bestehen können, sondern sich wie die permanenten Gase verhalten müssen. Für Aether wurde diese kritische Temperatur bei 195°, für Alkohol bei 234°, für Schwefelkohlenstoff bei 273° gefunden, für Wasser dürfte dieselbe bei 535° liegen.

Sieden.

42. Findet die Dampfbildung nicht blos von der Oberfläche, sondern auch im Innern der Flüssigkeit statt, so nennt man diesen Vorgang Sieden oder Kochen.

Siede-erscheinungen.

Der Vorgang des Siedens zeigt viele Aehnlichkeit mit dem des Schmelzens, es macht sich dabei jedoch der Einfluss des Druckes, wie bereits pag. 4 hervorgehoben wurde, in solchem Grade bemerkbar, dass derselbe als sehr wesentlicher Factor zu beachten ist. Eine Flüssigkeit kommt erst dann zum Sieden, wenn sie bis zu der Temperatur erhitzt wird, bei welcher die Spannkraft ihres Dampfes dem auf ihr lastenden Drucke das Gleichgewicht hält. Stehen die Flüssigkeiten unter dem als

normal angenommenen Luftdrucke, also unter dem Drucke einer Quecksilbersäule, deren Höhe 760 Millimeter und deren Temperatur 0^0 ist, so zeigen sie ein ähnliches Verhalten, wie die festen Körper beim Schmelzen. Sie dehnen sich aus, bilden sodann an den der Einwirkung der Wärme zunächst ausgesetzten Theilen des Siedegefässes halbkugelförmige Bläschen, die sich allmälig vergrössern, in die oberen, noch weniger erwärmten Flüssigkeitsschichten aufsteigen, daselbst aber anfänglich verdichtet werden und das sogenannte Singen erzeugen; bei weiterer Erwärmung jedoch immer zahlreicher und auch in der Masse der Flüssigkeit sich bilden, die sie umgebende Flüssigkeit verdrängen und heben, in Wallung versetzen, dabei an die Oberfläche gelangt, platzen und nach und nach als Dampf entweichen.

Wärmeverbrauch.

43. Ganz so wie die festen Körper beim Schmelzen nicht sofort in ihrer ganzen Masse flüssig werden, sondern beim Beginn des Schmelzens einer weiteren Wärmezufuhr bedürfen bis sie vollständig geschmolzen sind, ohne dass diese Wärmezufuhr während des Schmelzprocesses eine weitere Steigerung der Temperatur bedingt, ebenso bedürfen die bis zur Siedetemperatur erhitzten Körper, damit sie vollständig verdampfen, einer stetigen Wärmezufuhr, ungeachtet die aus der siedenden Flüssigkeit entwickelten Dämpfe, so lange der Druck sich nicht ändert, eine constante Temperatur während des Siedevorganges zeigen.

Es wird also beim Sieden zur Ueberführung der Flüssigkeit in die Dampfform ebenso Wärme verbraucht wie beim Schmelzen. Diese verbrauchte Wärme wird zum Theile dazu verwendet jene zwischen den Molecülen thätige Kraft zu überwinden, welche die Flüssigkeit in der dem zweiten Aggregatzustande entsprechenden Lage erhält und den Dämpfen jene Spannkraft zu ertheilen, in welcher sie dem auf sie wirkenden äusseren Drucke das Gleichgewicht zu halten vermögen. Hiebei kommt zu beachten, dass bei einer Flüssigkeit nur die oberflächlichste Schichte lediglich unter dem Drucke der Luft steht, für die tieferen Schichten sich zu diesem Drucke noch der durch die überstehenden Schichten ausgeübte hinzu addirt. Bei specifisch leichteren Flüssigkeiten und geringer Höhe der Flüssigkeitssäule ist der ausgeübte Druck wohl weniger erheblich, welche Bedeutung derselbe aber erlangen kann, wird erkennbar, wenn man sich vergegenwärtigt, dass eine Wassersäule von der Höhe, in welcher sie dem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter das Gleichgewicht hält, vom Boden des Siedegefässes aus erhitzt unter ganz gleichen Druckverhältnissen steht, wie die Oberfläche einer Wasserschichte, auf die ein zweifacher Atmosphärendruck wirkt. Es muss daher eine Flüssigkeit, damit sie unter diesen gesteigerten Druckverhältnissen zum Sieden gebracht werde, mehr erhitzt sein und müssen auch die unter solchen Umständen in den tieferen Flüssigkeitsschichten erzeugten Dämpfe höhere Temperaturen erlangen, damit sie dem auf ihnen lastenden Druck das Gleichgewicht halten können. Beim Aufsteigen durch die Flüssigkeit dehnen sie sich aber in dem Verhältnisse als der Druck abnimmt aus und kühlen sich in Folge dessen ab, so dass sie an der Oberfläche der Flüssigkeit nur mehr die dem äusseren Luftdrucke entsprechende Temperatur zeigen, wenn ihrem Entweichen kein Hinderniss entgegensteht.

Einfluss des Druckes.

Siedetemperaturen.

44. Versteht man unter Siedepunkt jene Temperatur, welche der Dampf zeigt, der aus einer siedenden Flüssigkeit unter dem Drucke von 760 Millimeter Quecksilber von 0^0 aufsteigt, so wird aus dem Vorstehenden ersichtlich, dass diese Temperatur nur an den das Thermometer umgebenden Dämpfen, nicht aber in der siedenden Flüssigkeit gemessen und bestimmt werden kann, indem die Temperatur der letzteren, je nach Umständen, von der eigentlichen Siedetemperatur abweicht und meist etwas höher liegt. Ein constanter Siedepunkt kann nur Substanzen zukommen, welche ihrer ganzen Masse nach homogen — chemisch rein — und der Umwandlung in Dampf ohne Zersetzung fähig sind. Gemengte Flüssigkeiten, sowie Flüssigkeiten, die nicht flüchtige Körper gelöst enthalten, sieden nicht als Ganzes, es siedet nur einer ihrer Bestandtheile; ihre Siedetemperatur bleibt keine constante (die des entweichenden Dampfes ist oft erheblich niederer als die der siedenden Flüssigkeit) und ist nicht

blos von den Temperaturen und Drucken, sondern auch von der specifischen Wärme der Gemengtheile abhängig, überdies scheinen auch noch einige andere, bisher nicht genügend erforschte Bedingungen darauf Einfluss zu üben.

Der Siedepunkt einer chemisch reinen Substanz ist nur für bestimmte Drucke ein constanter, mit dem Wechsel der Druckes aber veränderlich. Für Wasser, das bei normalem Luftdrucke bei 100^0 siedet, liegt bei einem Quecksilberdrucke von 1491·3 Millimeter der Siedepunkt bei 120^0, dagegen erniedrigt sich derselbe auf 50^0, wenn es nur unter dem Drucke steht, dem eine Quecksilbersäule von 92·0 Millimeter das Gleichgewicht hält.

Abhängigkeit derselben von der Beschaffenheit: a) der Gefässe;

45. Aber auch bei constantem Drucke können unter Umständen scheinbare Aenderungen der Siedetemperatur sich bemerklich machen. Dieselben lassen sich wahrnehmen, wenn das Thermometer nicht in die aus der siedenden Flüssigkeit entweichenden Dämpfe, sondern in die Flüssigkeit getaucht wird. Hiebei zeigt sich, dass sowohl das Materiale, aus welchem das Siedegefäss besteht, sowie dessen Beschaffenheit auf den Eintritt des Siedens Einfluss üben. Wird die Temperatur des in einem Gefässe aus weissem Glase siedenden Wassers gleich 100^0 gesetzt, so erscheint die Temperatur des in Metallgefässen siedenden Wassers um 0·1—0·6^0 tiefer, dagegen in Thon- oder grünen Glasgefässen um 0·1—0·75^0 höher. In Glasgefässen, die sorgfältig mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Aetzkali gereinigt worden sind, steigt die Temperatur auf 106^0 bis Sieden eintritt; dasselbe erfolgt stossweise, im Momente der Dampfentwickelung sinkt die Temperatur auf 100^0, um dann wieder zu steigen, bis auf's Neue stossweises Sieden erfolgt. Glas- oder Metallgefässe, deren Wände gleichförmig mit Gummilack überzogen sind, zeigen in der Siedetemperatur keinen Unterschied.

b) vom Gasgehalte der Flüssigkeiten.

Sehr beträchtlich wird die Siedetemperatur in Flüssigkeiten erhöht, welche vollkommen luftfrei sind, durch vorsichtiges Entfernen der Luft aus dem Wasser konnte letzteres bis auf 200^0 erhitzt werden, ohne dass Sieden eintritt. Flüssigkeiten, die an der Gefässwandung stark adhäriren, nehmen beim Erhitzen eine höhere Temperatur an, als die ihres wahren Siedepunktes, ohne dass Dampfbildung erfolgt. Tritt letztere ein, so erfolgt sie in stürmischer Weise; unter heftiger Erschütterung des Gefässes schäumt die Flüssigkeit auf, der ganzé Wärmeüberschuss, welcher in der über den Siedepunkt erwärmten Flüssigkeit enthalten ist, wird zur Dampfbildung verwendet und dadurch ein Ueberschäumen veranlasst.

Siedeverzug.

46. Bei Beobachtung des Siedevorganges bemerkt man, dass die Dampfbildung in Flüssigkeiten im Allgemeinen von festen Körpern, die in der Flüssigkeit suspendirt sind, und von Unebenheiten an den Wandungen ausgeht, und dass auch von der Flüssigkeit absorbirte Gase die Dampfbildung begünstigen. Um also den durch die Adhäsion an die Gefässwand bedingten Siedeverzug und das stossweise Sieden zu vermeiden, bringt man eckige Körper, welche geringere Adhäsion zur Flüssigkeit haben, Metallfeilicht, Platindraht oder lufthaltende poröse Körper, gereinigte Bimssteinstücke, mit Platindraht umwickelte Kohle in die Flüssigkeit. Geht durch die bis zum Siedepunkt erhitzte Flüssigkeit ein langsamer Luftstrom, so begünstigen die durchstreichenden Luftblasen eine reichlichere Dampfbildung, weshalb sich die Flüssigkeit nur wenig über ihren Siedepunkt erhitzen kann. Denselben Zweck leistet ein schwacher, galvanischer Strom, den man durch zwei feine, in die wässerige Flüssigkeit getauchte Platindrähte gehen lässt. Die eintretende sehr schwache Wasserzersetzung genügt, um an den Drähten eine Gasschichte zu erzeugen und damit die Dampfentwickelung zu fördern.

Flüssigkeitsgemische.

47. Ueber das Verhalten von Flüssigkeitsgemischen beim Sieden, so wie von Flüssigkeiten, welche feste Körper gelöst enthalten, wird in dem Artikel „Destillation" das für die pharmaceutische Technik Wichtigere erörtert werden.

Siedepunktsbestimmungen.

48. Wie für feste Körper der Schmelzpunkt, so ist für flüssige chemische Verbindungen der Siedepunkt ein wichtiges charakteristisches Merkmal. Das Constantbleiben des Siedepunktes während der vollständigen Verflüchtigung einer

Substanz gibt einen untrüglichen Anhaltspunkt dafür, ob dieselbe als chemisch reiner Körper anzusehen sei und sich nicht als eine Mengung zweier oder mehrerer Substanzen darstelle. Auch die Ermittelung der Grenzen, innerhalb welcher sich die Temperatur einer siedenden Flüssigkeit ändert, kann Andeutungen über Bestandtheile geben, die in der Flüssigkeit enthalten sind.

Bei Bestimmung der Siedepunkte kommen vorzüglich zwei Methoden in Anwendung.

Bei der einen, von den Chemikern insbesondere benützten Methode, Regnault nennt sie die „dynamische“, wird die Temperatur des strömenden Dampfes ermittelt, den die Flüssigkeit unter bestimmtem Drucke aussendet.

Die zweite Methode, die „statische“, besteht in der Bestimmung des Druckes, welcher der Spannkraft des Dampfes, den eine ruhende Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen aussendet, das Gleichgewicht hält.

Beide Methoden geben für Flüssigkeiten, wenn sie vollkommen homogen sind, keine fremden Körper enthalten und auch keine grosse Molecularcohäsion darbieten, übereinstimmende Resultate, so Wasser, Schwefelkohlenstoff; bei Aether dagegen, Terpentinöl, weichen die Resultate beider Methoden erheblich ab. G. Kahlbaum ist bei einer grossen Menge direct ausgeführter Siedepunktsbestimmungen zum Schlusse gekommen, dass zwischen der Tension des Dampfes und dem Siedepunkte bei gleichen Druckverhältnissen ein Unterschied bestehe, und dass es nicht gestattet sei, aus der einen Grösse direct die andere abzuleiten. In der That stimmen die Resultate der directen Siedepunktsbestimmungen selten ganz mit denjenigen überein, welche aus der Tension der Dämpfe im Barometervacuum oder im Vaporimeter (vergl. Artikel: „Alkohol“) abgeleitet werden.

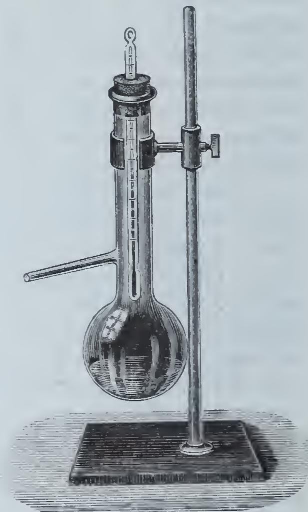


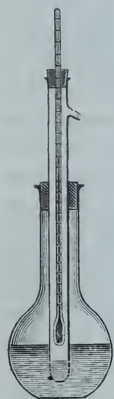
Fig. 4.

Verfahren. 49. Um den Siedepunkt einer Flüssigkeit nach der ersten Methode zu ermitteln, bringt man dieselbe, je nach der hierzu disponiblen Menge, in ein Fractionskölbchen von 25—100 Cubikcentimeter Inhalt (Fig. 4), und füllt es etwa bis zur Hälfte damit an. Die Mündung des Kölbchens wird mit einem Pfropfen verschlossen, welcher das Thermometer aufnimmt, das eine solche Stellung erhalten muss, dass es sich genau in der Mitte des Kolbenhalses und mit seinem Gefässe gerade unter der Mündung des Abzugsrohres befindet; in keinem Falle darf es die Wandung des Kölbchens berühren. Um die verdampfende Substanz nicht zu verlieren kann das Abzugsrohr des Siedegefässes mit einem Kühler verbunden und das Destillat in einer Vorlage aufgesammelt werden. Die Erwärmung des Siedegefässes geschieht entweder direct durch eine untergestellte Lampe, wobei besonders darauf zu achten ist, dass keine Ueberhitzung der Gefässwand, was gegen Ende der Operation, wo schon der grössere Theil der Flüssigkeit verdampft ist, leichter eintritt, stattfinde, oder durch Einstellen des Siedegefässes in ein Wasser- oder Paraffinbad, dessen Temperatur durch ein eingesenktes Thermometer controlirt und nur wenig über die Siedetemperatur erhalten wird. Um dem Siedeverzuge der Probeflüssigkeit zu begegnen wirft man frisch ausgeglühte und über Schwefelsäure abgekühlte Platinschnitzel oder gewundenen Platindraht in die Probeflüssigkeit. Das Ablesen des Thermometers hat dann zu geschehen, wenn der Hals des Siedegefässes durch die entweichenden Dämpfe so erwärmt ist, dass sich weder an den Halswandungen noch am Thermometerrohre condensirte Tropfen der Flüssigkeit absetzen. Früher hatte man den Siedepunkt der Flüssigkeiten meistens derart bestimmt, dass man das Thermometer direct in die Flüssigkeit eintauchte. Es empfiehlt sich auch beim Beginn des Siedens das Thermometer so tief einzusenken, dass dessen

Gefäss in die Flüssigkeit taucht, sodann aber dasselbe durch entsprechendes Verschieben in den Dampf zu bringen und zu beobachten, ob eine erhebliche Temperaturdifferenz zwischen der siedenden Flüssigkeit und den entwickelten Dämpfen stattfindet. Wäre dies der Fall, so hat man Grund zu vermuthen, dass keine reine Substanz, sondern ein Gemisch vorliegt, oder dass eine Ueberhitzung der Flüssigkeit oder der Dämpfe statt hat (im ersteren Falle entsteht beim Eintauchen des Thermometers stürmische Dampfbildung), oder dass während des Siedens der Flüssigkeit eine Zersetzung eintritt, die zumeist mit einer Färbung der farblosen Substanz einhergeht. Wird die Siedepunktsbestimmung mit der Destillation verbunden, so können die letzten Reste einer ganz reinen organischen Substanz, namentlich bei directer Erhitzung, leicht verkohlen, was sich meist durch Entwickelung dichterer Dämpfe zu erkennen gibt, und nicht etwa als Verunreinigung des Präparates gedeutet werden darf.

Bei derartigen Siedepunktsbestimmungen ist darauf zu sehen, ob die beobachtete Temperatur während des Siedens stationär bleibt, sie ist daher durch wiederholte Ablesungen zu controliren. Gegen Ende der Operation ermittelt man durch Verschieben des Thermometers die Temperatur der siedenden Flüssigkeit, um zu erfahren, ob dieselbe im Vergleiche mit der beim Eintritte des Siedens beobachteten wesentlich abweicht.

50. Hat man nur geringe Mengen des Präparates zur Verfügung, so wird statt des Fractionskölbchens eine Proberöhre (Fig. 5) benützt, die zweckmässig am oberen Theile für die Dämpfe ein seitliches Abzugsröhrchen hat, befestigt in derselben das Thermometer, dessen Gefäss etwa 1 Centimeter von der am Boden der Eprouvette befindlichen Flüssigkeit absteht und vermittelt die Erhitzung durch Einsenken der beschickten Proberöhre in ein Kölbchen, das irgend eine Flüssigkeit enthält, die höher siedet, als der zu untersuchende Körper und in entsprechender Art erhitzt wird.


Fig. 5.

51. Nach der angegebenen Methode ausgeführte Siedepunkts- Correcturen.
bestimmungen erfordern in der Regel zwei Correcturen.

Es ist schon pag. 6 angegeben worden, dass bei genauen Temperaturmessungen das Thermometer seiner ganzen Länge nach die Temperatur besitzen soll, welche das Object hat, dessen Temperatur ermittelt wird. Dies ist bei den meisten Siedepunktsbestimmungen nicht der Fall, weil ob Mangels genügender Substanz dieser Forderung nicht genügt werden kann und daher zumeist ein Theil des Quecksilberfadens sich ausserhalb der Dämpfe befindet. Die Art, wie diese Correctur auszuführen ist, wurde bereits pag. 11 erörtert.

Die zweite Correctur betrifft die Reduction des beobachteten Barometerstandes auf den normalen von 760 Millimeter. Die Grösse der Zunahme des Siedepunktes mit dem Barometerstande ist indess nur für das Wasser durch directe Versuche ermittelt, für die meisten anderen Flüssigkeiten nicht bekannt, daher eine genaue Correction nicht möglich. Die vielfach verbreitete Regel, dass einem Sinken des Druckes um 1 Centimeter ein Sinken des Siedepunktes um etwa 1⁰ entspreche, ist von Kahlbaum an einer grossen Anzahl von Bestimmungen, die mit sehr verschiedenen organischen Substanzen bei verschiedenem Drucke ausgeführt sind, als ganz unrichtig nachgewiesen worden. Da sich indess die Siedetemperatur der meisten Flüssigkeiten in der Nähe von 760 Millimeter Druck nahezu nach demselben Gesetze ändert, indem nämlich im Mittel diese Temperatur für je 1 Millimeter Quecksilberdruck um $0{\cdot}0375^0$ zunimmt, so lässt sich eine wahrscheinliche Correctur dadurch anbringen, dass man zur beobachteten Temperatur das Product, welches bei der Multiplication der Zahl 0·0375 in die Anzahl Millimeter, um die der beobachtete Barometerstand vom normalen abweicht, erhalten wird, addirt, oder, wenn der Barometerstand über der normalen war, subtrahirt ($T = t \pm \binom{760-13}{13-760} \times 0{\cdot}0375$). Wäre z. B. bei einer

Siedepunktsbestimmung des absoluten Alkohols der Barometerstand 743 Millimeter und die Siedetemperatur 77·7° beobachtet worden, so würde die Correction für den Normalbarometerstand 760 Millimeter, den corrigirten Siedepunkt 78·3375° ergeben: $T = 77·7 + \left(\frac{760 - 743}{17}\right) \times 0·0375] = 0·6375^0$, welche der beobachteten Temperatur 77·7° zuzuzählen sind. Wäre bei dem Barometerstande von 770 Millimeter der Siedepunkt 78·8° beobachtet worden, so ergäbe sich der für den normalen Barometerstand corrigirte Siedepunkt 78·425°, denn $[T = 78·8 - \left(\frac{770 - 760}{10}\right) \times 0·0375] = 0·375^0$, welche von der beobachteten Siedetemperatur abzuziehen sind.

Statische Methode.

52. Die zweite Methode zur Ermittelung des Siedepunktes könnte bei der Prüfung chemischer Präparate nur dann empfohlen werden, wenn man mit sehr geringen Mengen diese Bestimmung vornehmen müsste. Das einfachste und hinreichende Genauigkeit bietende Verfahren ist von H. Chapman Jones angegeben. Als Apparat hiezu wird eine etwa 4 Millimeter weite, 20 Centimeter lange U-förmige Glasröhre verwendet, an der ein Schenkel mindestens 1·5 Centimeter länger als der andere ist. Der kürzere Schenkel ist zugeschmolzen. Am offenen Ende des längeren Schenkels giesst man eine kleine Menge (etwa 0·5 bis 1 Cubikcentimeter) Flüssigkeit ein und wenn dieselbe bis zur Biegungsstelle gelangt ist, neigt man die Röhre so, dass die Flüssigkeit auf den Boden des zugeschmolzenen Schenkels gelangt. Hierauf taucht man den nach abwärts gewendeten offenen Schenkel in ein mit Quecksilber gefülltes kleines Gefäss, das sammt der Röhre an einer Drahtschlinge befestigt in ein Wasser-, Paraffin- oder Oelbad eingehängt und so lange erhitzt wird, bis der Dampf der Flüssigkeit sämmtliche Luft aus der Röhre getrieben hat. Man erkennt dies daraus, dass sich nach dem Erkalten des Bades die Röhre ganz mit Quecksilber füllt und beim vorsichtigen Herausnehmen und Aufrechtstellen der Röhre, während dem das offene Ende mit dem Daumen abgesperrt wird, die Flüssigkeit frei von Luft über dem Quecksilber in dem kürzeren Schenkel abgesperrt erscheint. Nachdem man aus dem offenen Schenkel der Röhre durch vorsichtiges Neigen den grösseren Theil des Quecksilbers entfernt hat, hängt man die Röhre in aufrechter Stellung, wobei die Biegung nach unten gekehrt ist, in ein durchsichtiges Bad, dessen Flüssigkeit nach der zu erzielenden Temperatur gewählt wird, so ein, dass das offene Ende etwas aus dem Bade hervorragt, aber die Kuppe des geschlossenen Schenkels, in dem die Probesubstanz enthalten ist, vollkommen von der äusseren Flüssigkeit überdeckt erscheint. Hierauf wird langsam erhitzt und der Moment beobachtet, in dem in Folge der Dampfbildung das Quecksilber in beiden Schenkeln der senkrecht gestellten Röhre gleich hoch steht; man liest die Temperatur des Bades an dem möglichst nahe dem zugeschmolzenen Ende der Röhre befindlichen Thermometer ab. Durch Erkaltenlassen des Bades unter diese Temperatur und neuerliches Erhitzen desselben etwas über dieselbe hinaus, wird in dem Moment, in welchem der Quecksilberstand in beiden Schenkeln wieder gleich steht, die Temperatur abgelesen. Man erfährt so den uncorrigirten Siedepunkt, d. h. die Temperatur, bei welcher die Spannkraft des gesättigten Dampfes dem herrschenden Luftdrucke gleich ist. Um hieraus den wahren auf 760 Millimeter bezogenen Siedepunkt zu finden, werden die beiden vorbesprochenen Correcturen angebracht, d. h. einerseits die Thermometerablesung corrigirt, weil der Quecksilberfaden nicht ganz in das Bad eintaucht, andererseits der beobachtete auf den normalen Barometerstand reducirt, indem man für jedes Millimeter, um das der beobachtete Barometerstand höher oder niederer ist als der normale, die Zahl 0·0375 subtrahirt, respective addirt.

Unerlässlich ist es hiebei, dass bei der Bestimmung der Dampfspannung der Dampf gesättigt ist, d. h., dass nebst dem Dampfe im geschlossenen Schenkel der Röhre auch noch etwas unverflüchtigte Flüssigkeit vorhanden ist. Wäre dies nicht der Fall, so hätte man keinen Anhaltspunkt für die Richtigkeit der Bestimmung. (Vergl. pag. 19 §. 37.)

Bei Flüssigkeiten, deren Zersetzungspunkt nicht weit vom Siedepunkt entfernt ist, lässt sich letzterer nicht für den normalen Barometerstand ermitteln, wohl aber lässt sich deren Verdampfung bewerkstelligen, wenn sie in sehr verdünntem Raume und in dessen Folge bei bedeutend erniedrigter Temperatur zum Sieden gebracht werden.

53. Der Siedepunkt von Flüssigkeitsgemengen und von Lösungen wird nicht durch die Temperatur der aus solchen siedenden Flüssigkeiten entwickelten Dämpfe bestimmt, sondern dadurch, dass man die Temperatur ermittelt, die das in die siedende Flüssigkeit eingetauchte Thermometer anzeigt. Dieser Siedepunkt ist kein constanter, ebensowenig wie die Temperatur des entwickelten Dampfes, denn es ändert sich die Zusammensetzung solcher Flüssigkeiten mit dem Eintritte des Siedens, oft schon vor demselben, indem die Art, wie die Flüssigkeit, langsam oder schnell, erhitzt wird, wobei mehr oder weniger von dem flüchtigeren Bestandtheile verdampft, einen merklichen Einfluss auf den Eintritt des Siedens ausübt. Im Allgemeinen wird der Siedepunkt gemischter Flüssigkeiten von dem Flüchtigkeitsgrade seiner Bestandtheile, jedoch in sehr verschiedenem Sinne beeinflusst. Häufig liegen die Siedepunkte der Gemische zwischen den Siedepunkten der Gemengtheile, aber nicht immer. Es üben auch die Mischungsverhältnisse einen Einfluss. Der Siedepunkt eines Schwefelkohlenstoff-Aethergemisches liegt nur so lange innerhalb der Siedepunkte beider Bestandtheile, als der Schwefelkohlenstoff überwiegt, aber schon ein Gemisch von gleichen Gewichtstheilen beider siedet bei derselben Temperatur, wie der Aether allein. Die Beziehungen des Siedepunktes zu den Concentrationsgraden der Gemengtheile können sehr verwickelter Natur sein.

Siedepunkt gemengter Flüssigkeiten.

Destillation.

54. Wird den aus siedenden Flüssigkeiten entwickelten Dämpfen die Verdampfungswärme durch Abkühlung entzogen, und geschieht dies in Apparaten, die es ermöglichen, die condensirte Flüssigkeit in Gefässen zu sammeln, so bezeichnet man diese Operation mit dem Namen Destillation (auch nasse Destillation); die aus dem Dampfe gewonnene Flüssigkeit heisst Destillat (von destillare, abtröpfeln); den im Siedegefässe bleibenden Rückstand nennt man Phlegma; wenn es ein fester Körper ist, wohl auch caput mortuum, eine Benennung, die dem bei der Darstellung der Nordhäuser Schwefelsäure zurückbleibenden Eisenoxyd insbesondere beigelegt wurde. Im weiteren Sinne gebraucht man den Ausdruck Destillation auch für chemische Operationen, durch welche flüchtige, durch Abkühlung zu tropfbaren Flüssigkeiten verdichtbare Körper abgeschieden werden, ohne Rücksicht darauf, ob letztere schon vor der Destillation als solche vorhanden waren oder erst durch Processe erzeugt wurden, z. B. Essigsäure aus Acetaten, Salpetersäure aus Nitraten durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure.

Nasse Destillation

Unter dem Ausdrucke trockene Destillation wird jener Zersetzungsprocess organischer Körper verstanden, welcher bei mehr oder minder vollständigem Abschlusse der Luft durch die entsprechende Erhitzung bewirkt wird, wobei sich gleichfalls flüchtige, durch Abkühlung flüssig werdende Verbindungen erzeugen, während zumeist ein kohliger Rückstand bleibt.

Trockene Destillation.

55. Die nasse Destillation wird zu verschiedenartigen Zwecken, besonders auch bei pharmaceutischen Arbeiten vorgenommen und dem entsprechend ausgeführt. Jede Destillation bezweckt die Trennung flüchtiger von minder flüchtigen oder nicht flüchtigen Körpern, wobei entweder auf die Gewinnung des Destillates oder des Rückstandes oder beider besonderer Werth gelegt wird. Oft wird das gewonnene Product nochmals destillirt — rectificirt — um eine noch weiter gehende Trennung verschieden flüchtiger Bestandtheile zu erzielen. Destillationen, bei welchen die im Verlaufe des Siedens übergehenden Antheile der Flüssigkeit abgesondert gesammelt, oder wobei behufs vollkommenerer Trennung der verschiedenen flüchtigen Bestandtheile besondere Vorrichtungen benützt werden, bezeichnet man mit dem Ausdrucke fractionirte Destillation.

56. Zu jeder Destillation ist zunächst ein Gefäss erforderlich, in welchem die Substanz erhitzt und verdampft wird, sodann eine Vorkehrung — Kühler — um die Dämpfe zu verflüssigen, endlich ein Aufnahmsgefäss — Recipient, Vorlage — zum Aufsammeln des Destillates.

Destillir-Apparate. Bei Arbeiten im Kleinen werden zur Destillation vorzüglich Gefässe aus Glas, Retorten, Kolben, ausnahmsweise aus Metall oder Porzellan verwendet. Für grössere Operationen dienen die verschieden gestalteten Destillirapparate, cylindrische oder kesselförmige, mit aufsetzbarem Helm versehene Gefässe, Destillirblasen von Kupfer, Eisen, Zinn etc.

Kühlvorrichtungen. 57. Die Kühlvorrichtung, durch welche die aus dem Siedegefässe entweichenden Dämpfe wieder verflüssigt werden, muss dem Grade der Condensirbarkeit der Dämpfe angepasst sein. Substanzen von hohem Siedepunkt entwickeln Dämpfe, die durch schwache Abkühlung condensirt werden, so dass sie zum Theile schon in den minder heissen Partien des Siedegefässes sich verdichten, insbesondere in dem Abzugsrohre grösstentheils zusammenfliessen, so dass ein besonderes Abkühlungsmittel gar nicht benöthigt wird, und es genügt das Destillat in der gar nicht gekühlten Vorlage zu sammeln, z. B. Quecksilber; in vielen Fällen reicht die Abkühlung der Vorlage aus, die man durch Einstellen derselben in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss, oder durch einen Strom kalten Wassers, den man auf die Oberfläche der Vorlage leitet, bewirkt. Für solche Fälle ist es zweckmässiger Kolben oder Ballons zu Vorlagen zu benützen, weil sie weniger dem Springen beim Einfliessen des meist heissen Destillates unterliegen, als Steingefässe, Flaschen u. dgl. Auch muss das Abzugsrohr des Destillirgefässes bis in den Bauch der kolbenförmigen Vorlage reichen, weil beim Abtropfen des heissen Destillates auf die dickere Wandung des Kolbenhalses, dieser in Folge der ungleichen Ausdehnung seiner Masse dem Springen unterliegt.

Um das Verdichten der Dämpfe im Siedegefässe bei höher siedenden Substanzen zu hindern und zu bewirken, dass die Verdichtung erst im Halse des Gefässes stattfindet, schützt man den oberen Theil des Gefässes durch eine aufgesetzte Haube vor der Abkühlung durch die Luft.

Flüssigkeiten, deren Siedepunkt unter 150° liegt, fordern zur vollständigen Condensation ihrer Dämpfe die Einschaltung besonderer Kühlvorrichtungen zwischen der Vorlage und dem Siedegefässe. Bei Destillirblasen vermittelt der dampfdicht auf den Siedekessel aufgesetzte Helm die Verbindung mit der Kühlvorrichtung. Letztere besteht aus einer langen, spiralig oder serpentinartig gewundenen Metallröhre (Schlangenkühler), die an das verschmälerte Ende des Helmes, dampfdicht anschliesst und in einem weiteren, mit kaltem Wasser beschicktem Gefässe (Kühlfass) derart eingesetzt ist, dass das vom Helme abgekehrte Ende nahe dem Boden die Wandung des Kühlfasses durchsetzt und einen im Winkel gebogenen Vorstoss aufnimmt, mittelst welchem das Abfliessen des Destillates in die Vorlage bewirkt wird. Derartige Röhrenkühler lassen sich indess schwer reinigen, was insbesondere nach der Destillation stark schäumender Flüssigkeiten, wobei nicht flüchtige Substanzen aus dem Siedegefässe mit den Dämpfen fortgerissen werden, sehr nothwendig ist; sie werden auch bei allfälligem Ueberkochen leichter verstopft, gestatten daher nur eine beschränkte Verwendung, z. B. zur Destillation des Wassers, zur Rectification des Weingeistes u. dgl. Flüssigkeiten, bei welchen eine Verunreinigung durch nichtflüchtige Substanzen ausgeschlossen ist.

Allgemeiner verwendbar und doch zur vollständigen Condensation der Dämpfe ausreichend, sind die Cylinderkühler, denen man verschiedene constructive Einrichtungen gibt. Der einfachste besteht aus einem meist gegen das untere Ende conisch zulaufenden senkrecht in der Kühltonne befestigten Cylinder, der mit dem oberen Ende dampfdicht an das Abzugsrohr des Helmes angefügt ist, mit dem unteren Ende in das Ablaufrohr für das Destillat übergeht. Die Abkühlung erstreckt sich über die ganze äussere Oberfläche des Cylindermantels bis nahe zu der Verbindungsstelle mit dem Dampfabzugsrohre und auch auf das am unteren Ende befindliche Ablaufrohr, insoweit es sich innerhalb der Kühltonne befindet.

Da bei dem grösseren Querschnitte des Cylinders, die in seiner Achse abziehenden Dämpfe wegen unzureichender Berührung mit den abgekühlten Seitenwänden zum Theile sich der Verdichtung entziehen können, was insbesondere bei leicht verdampfbaren Flüssigkeiten der Fall ist, so gibt man dem Kühlcylinder auch die Einrichtung, dass in denselben ein engerer in sich vollkommen abgeschlossener Cylinder dampfdicht derart eingefügt wird, dass zwischen den Mantelflächen und dem Boden beider Cylinder den eintretenden Dämpfen ein genügender Hohlraum geboten wird, in welchem die Abkühlung sowohl an der äusseren Mantelfläche des Kühlcylinders als in dessen Achse stattfinden kann; letztere wird durch die Zuleitung von Wasser in den inneren Cylinder mittelst einer bis an dessen Boden reichenden Trichterröhre besorgt. Am oberen Ende des engen Cylinders befindet sich ein Abflussrohr, durch welches das erwärmte Wasser in die Kühltonne geleitet wird.

Häufig werden statt einem Kühlcylinder deren mehrere, meist drei, benützt, die mit ihrem oberen Ende convergirend in einen gemeinsamen Behälter münden, der den aus dem Siedegefässe entweichenden Dampf aufnimmt, mit ihrem unteren Ende divergirend gleichfalls in einen gemeinschaftlichen Behälter treten, in dem sich die condensirte Flüssigkeit sammelt, die durch ein angeschlossenes Ablaufrohr in die Vorlage abgeleitet wird.

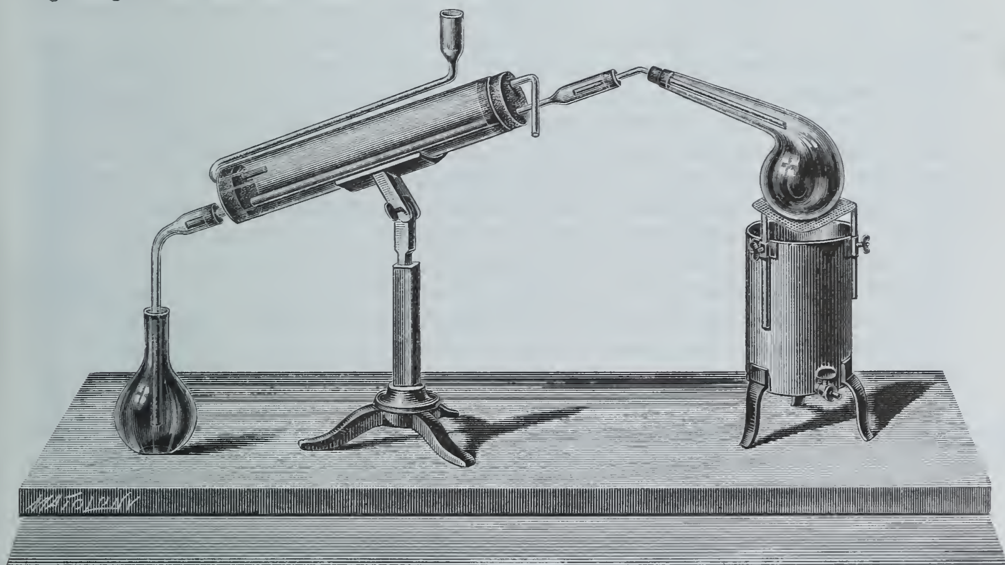


Fig. 6.

58. Bei Destillationen im Kleinen kommen Kolben oder Retorten in Verwendung, die behufs vollständiger Condensation der Dämpfe mit Kühlvorrichtungen in Verbindung gebracht werden müssen. Da es bei Destillationen nicht blos darauf ankommt die Dämpfe zu condensiren, der Zweck der Destillation vielmehr auf möglichst volkommene Trennung der nichtflüchtigen von flüchtigen Bestandtheilen hinzielt, so muss die Destillation auch so ausgeführt werden, dass dieser Zweck erreicht wird.

Hiebei kommt die Adhäsion der Flüssigkeiten an die Gefässwandung vor Allem zu beachten. Gibt man der Retorte eine Stellung, bei welcher die an der Gefässwand adhärirende Flüssigkeit in den Hals der Retorte gelangen kann, und ist in solcher Stellung die Retorte auch mit dem Kühlapparate in Verbindung, so wird es unvermeidlich, dass nebst den Dämpfen auch Theile des Retorteninhaltes in die Vorlage gelangen, und das Destilat verunreinigen.

Um ebensowohl die Reinheit des Destillates, als die Condensation der Dämpfe zu erreichen, empfiehlt sich die Fig. 6 veranschaulichte Zusammenstellung eines von

Liebig unter Anwendung des Göttling'schen Kühlers zuerst benützten Destillirapparates. Die mit dem Halse nach aufwärts gerichtete Retorte ist durch ein im stumpfen Winkel gebogenes Glasrohr mittelst dicht schliessender Pfröpfe aus Kautschuk oder Kork mit dem Kühler verbunden. Die Verbindungsröhre reicht innerhalb des Retortenhalses bis nahe in den Bauch der Retorte und verhindert bei dieser Stellung, dass nebst den Dämpfen auch Flüssigkeitstheilchen mit in die Vorlage übergehen können. Will man die Condensation der Dämpfe innerhalb des Retortenhalses möglichst hintanhalten, so umwickelt man zur Verminderung der Luftkühlung den Hals mit dickeren Leinen- oder Flanellstreifen, lässt auch die Verbindungsröhre schon 5 Centimeter vom Pfropfe entfernt enden. Der Kühlapparat ist so einzurichten, dass das mittelst eines gebogenen Trichterrohres einfliessende kalte Wasser an dem der Retorte abgekehrten Ende des Kühlers eintreten, am oberen Ende aber das durch die condensirten Dämpfe erwärmte Wasser ablaufen kann. Der Zufluss des kalten Wassers wird in dem Verhältnisse, als sich warmes Wasser erzeugt, geregelt. Das mit der Retorte verbundene Kühlrohr darf nicht zu enge sein, wenn durch stärkere Abkühlung krystallisirende Substanzen, Essigsäurehydrat, Carbolsäure, Stearoptene haltende ätherische Oele u. dgl. der Destillation unterworfen werden, indem durch die krystallinische Ausscheidung innerhalb der Kühlröhre eine Verstopfung derselben veranlasst werden könnte. Sollte sich eine solche Ausscheidung bemerkbar machen, so ist derselben durch verminderte Kühlung, oder, wenn sie beträchtlicher werden würde, durch Eingiessen von warmem Wasser in den Kühler zu begegnen. Die Vorstossröhre, mittelst welcher das in der Kühlröhre verflüssigte Destillat in die Vorlage geleitet wird, soll nicht in die angesammelte Flüssigkeit tauchen, daher die Vorlage stets so gestellt werden, dass man das Abtröpfeln des Destillates und darnach den Gang der Destillation beobachten kann. Bei ungleichförmiger Dampfbildung und bei stossendem Sieden findet auch im Kühlrohre eine gestörte Condensation statt, indem das eine Mal die stürmisch entwickelten Dämpfe uncondensirt in die Vorlage gelangen, das andere Mal durch den Siedeverzug die Dampfbildung überhaupt stockt und in dem Kühlrohre ein luftverdünnter Raum entsteht. Taucht die Vorstossröhre in das Destillat, so kann bei stürmischem Dampfdruck Flüssigkeit aus der Vorlage geschleudert, bei verminderter Dampfbildung aber ein rasches Zurücksaugen der Flüssigkeit in die Kühlröhre, ja selbst bis ins Destillationsgefäss vermittelt und dadurch zu neuen, den Erfolg der Destillation beeinträchtigenden Störungen Anlass gegeben werden.

Destillation im luftverdünnten Raume.

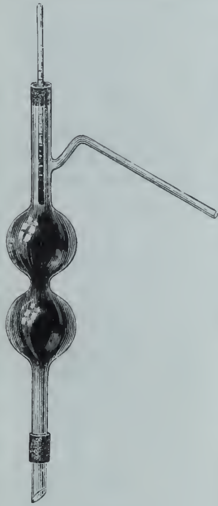
59. Bei Körpern, die nahe ihrem Siedepunkte oder schon unter demselben eine Zersetzung erleiden, lässt sich eine Destillation noch in der Art bewerkstelligen, dass man sie bei vermindertem Luftdrucke vornimmt Man stellt diesen derart her, dass man als Vorlage einen tubulirten Ballon benützt, der einerseits mit dem Siedekolben, wo nöthig unter Einschaltung eines Kühlers, in luftdichter Verbindung steht, anderseits durch ein in den Tubulus eingefügtes Rohr mit einer Wasserstrahl- oder mit einer Handluftpumpe verbunden und luftleer gemacht wird. Nach hergestelltem Vacuum erhitzt man das Siedegefäss. Die Destillation erfolgt um so leichter, je vollständiger das Vacuum ist.

60. Gefördert wird die Destillation auch dadurch, dass man über die zu destillirende Flüssigkeit einen Gasstrom, Luft, wenn das Destillat oder der Rückstand nicht durch den Sauerstoff eine Oxydation erleidet, oder Kohlensäure, Wasserstoff u. dgl. leitet. Bei solchen Destillationen ist eine gute Kühlung erforderlich, trotzdem aber ein Verlust an Destillat unvermeidlich, weil eine der Temperatur des Kühlraumes entsprechende Menge Dampf in dem Gase diffundirt bleibt und mit letzterem entweicht. Durch Einleiten von Wasserdampf, insbesondere von höherer Spannung, lässt sich die Destillation schwerer flüchtiger Körper ausserordentlich beschleunigen und wird diese Art der Destillation im Fabriksbetriebe vielfach geübt.

Fractionirte Destillation.

61. Die fractionirte Destillation wird zu dem Zwecke vorgenommen, um ein Gemisch verschieden flüchtiger Körper zu trennen und die verflüchtigten Bestandtheile nach dem Grade ihrer Flüchtigkeit in gesonderten Partien zu sammeln.

Ein Gemisch aus mehreren flüchtigen Substanzen siedet nicht als Ganzes, sondern nur einer der Bestandtheile siedet in demselben. Es entwickeln jedoch auch die übrigen noch nicht bis zu ihrem Siedepunkt erhitzten Bestandtheile nach dem Gesetze der Diffusion Dämpfe, und zwar in der Menge und Tension, die der eben herrschenden Temperatur entspricht, und diese Dämpfe gehen mit jenen, die sich aus dem eben siedenden Bestandtheile entwickeln, bei der gewöhnlichen Destillation in die Vorlage über. Die Aufgabe, erstere möglichst von letzteren zu trennen, wird auf verschiedenem Wege zu lösen versucht. Es werden die bei verschiedenen Siedetemperaturen oder die innerhalb verschiedener Temperaturgrenzen übergegangenen Destillate gesondert aufgefangen. Derart gelingt es jedoch nur selten, durch eine einzige Operation den flüchtigeren Bestandtheil einer Mischung vollkommen von dem minder flüchtigen zu trennen. Man erhält verschiedene Portionen des Destillates, dessen eine vorzugsweise den flüchtigeren, die andere den weniger flüchtigen Bestandtheil enthält, während die zwischenliegenden Portionen in ihrem Verhältnisse der Bestandtheile sich dem der ursprünglichen Mischung nähern. Durch nochmalige fractionirte Destillation jeder einzelnen Portion und Wiederholung dieser Operation mit den hiebei gesondert aufgefangenen Destillaten gelingt es, die Bestandtheile, wenn gleich nicht in der ganzen Menge, die in der ursprünglichen Flüssigkeit enthalten waren, nahezu rein zu erhalten.


Fig. 7.

62. Es ist klar, dass eine so umständliche Operation den Forderungen der Fabrikstechnik nicht genügt. Um die Zahl der Fractodestillationen zu reduciren, hat man Apparate construirt, die es durch passende Vorrichtungen (Dephlegmatoren, Colonen) ermöglichen, die Abkühlung der aus dem Siedekessel abziehenden Dämpfe so zu regeln, dass dieselben nur bis zu der Temperatur abgekühlt werden, bei welcher der flüchtigere Bestandtheil noch seine volle Dampfspannung, die seinem Siedepunkte entspricht, behält, die weniger flüchtige Flüssigkeit aber condensirt wird, so dass die aus der siedenden Flüssigkeit nachfolgenden Dämpfe gezwungen sind durch die bereits verdichtete Flüssigkeit hindurch zu gehen, und so gewissermassen gewaschen werden, wobei die flüchtigere Flüssigkeit dampfförmig bleibt, die condensirte aber jeweilig in den Siedekessel zurückgeleitet wird. Die Apparate zur fractionirten Destillation haben für den Grossbetrieb einen hohen Grad der Vollkommenheit und Leistungsfähigkeit erreicht. Die grosse Bedeutung, welche die fractionirte Destillation auch für's chemische Laboratorium und insbesondere bei analytischen Aufgaben immer mehr gewinnt, erfordert es, die für den Laboratoriumsgebrauch bewährteren Fractionsvorrichtungen im Kurzen zu besprechen, wobei von Vorneherein erwähnt werden mag, dass an Leistungsfähigkeit alle von den im Grossbetriebe gebräuchlichen Apparaten übertroffen werden. **Dephlegmatoren.**

63. Wurtz verbindet den Siedekolben mit einem zwei kugelförmige Erweiterungen besitzenden Röhrenaufsatz (Fig. 7), in welchem die aus dem Kolben entweichenden Dämpfe des weniger flüchtigen Bestandtheiles in den eine grössere Oberfläche bietenden und darum durch die umgebende Luft abgekühlten Kugeln verdichtet werden und in den Kolben zurückfliessen, während die flüchtigeren Theile in den Kühlapparat gelangen. Das im oberen Theile des Fractionsrohres befindliche Thermometer zeigt die Temperatur der entweichenden Dämpfe und bietet damit einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung, welchen Siedepunkt und somit auch welchen Grad der Reinheit das in die Vorlage übergehende Destillat besitzt. **Fractionsrohr von Wurtz,**

64. Linnemann versuchte die bei wissenschaftlichen Arbeiten in Anwendung kommenden gläsernen Destillationsaufsätze durch Einschiebung fingerhutartiger Näpfchen aus Platindrahtnetz in Dephlegmatoren zu verwandeln. Die Condensation der Dämpfe erfolgt theils zwischen den Maschen des Metallnetzes, das **von Linnemann.**

aus pferdehaardickem Drahte geflochten ist, in grösserer Menge in den Näpfchen selbst, von welchen bei Substanzen mit einem Siedepunkte bis 150⁰ 8, bis 180⁰ 6 und bis 250⁰ 5 in Anwendung kommen. Das zur Aufnahme von 8 Näpfchen bestimmte Fractionsrohr (Fig. 8) enthält 3 kugelförmig erweiterte Räume über dem längeren Röhrentheile, welcher zur Aufnahme der Näpfchen dient. Letztere formt man sich aus quadratischen Stückchen des Drahtgeflechtes, durch Einpressen in eine aus Buchsbaumholz gefertigte Form mittelst Stempel; sie müssen in ihrem Kaliber

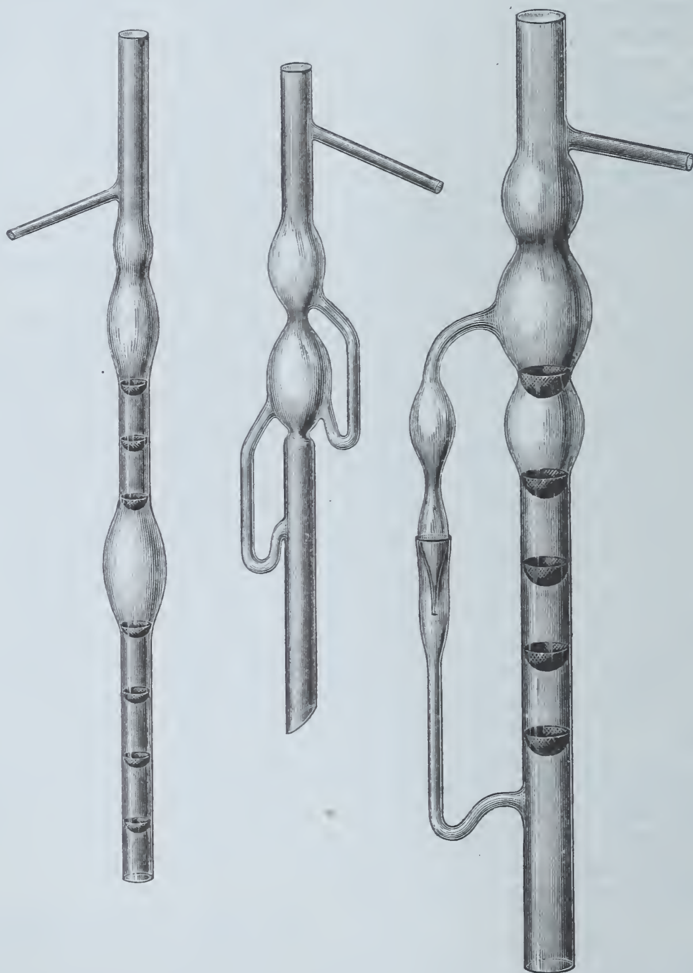


Fig. 8. Fig. 9. Fig. 10.

der Aufsatzröhre entsprechen, in der sie durch blosses Einschieben dadurch festgehalten werden, dass der aufgebogene obere Rand hinreichende Federung bewirkt. Bei der Fractionsröhre für die Aufnahme von 6 oder 5 Näpfchen ist die erste und zweite kugelförmige Erweiterung durch ein längeres Zwischenstück entfernt, in welches 2 oder 3 Näpfchen eingesetzt werden. Die Verhältnisse des Apparates sind so gewählt, dass sich während des Siedens mehr Flüssigkeit in den Kugeln und Näpfchen verdichtet, als durch die Maschen des Metallnetzes abfliessen kann. Dadurch wird eine zeitweise Unterbrechung des Siedens durch momentane Wegnahme der Flamme und durch Abkühlung

des die Dämpfe enthaltenden Theiles des Siedegefässes, die man durch Anblasen bewirkt, erforderlich, um das Zurückfliessen der in den Näpfchen und Kugeln angesammelten, die höher siedenden Antheile enthaltenden Flüssigkeit zu bewirken; um dies zu erleichtern bringt man bei dickflüssigen Substanzen am unteren Theile der Näpfchen schmale, spaltförmige Einschnitte an.

Der Werth dieser Näpfchenvorrichtung ist ein doppelter. Er ermöglicht dadurch, dass die entwickelten Dämpfe durch die verdichtete Flüssigkeit dringen müssen, um aus der oberen seitlichen Dampfabzugsröhre des Aufsatzes in den Kühler zu gelangen, eine vollkommenere Reinigung, und gibt den Siedepunktsbestimmungen dadurch, dass er alle Ueberhitzung der Dämpfe vollständig beseitigt, einen Genauigkeitswerth, der denselben bisher fehlte. Die zwischen der unregelmässig siedenden Flüssigkeit und dem am oberen Ende der Fractionsröhre eingesetzten Thermometer liegenden Metallnäpfchen paralysiren durch ihre kühlende und verdichtende Wirkung die Ueberhitzung der Dämpfe und verhindern dadurch das ruckweise Steigen des Quecksilberfadens.

65. Als Merkzeichen für die Reinheit der mit diesem Apparate bei wiederholter Fractionirung dargestellten Substanzen darf angenommen werden, dass, wenn einmal nach vollständiger Erwärmung aller Theile des Apparates und der Thermometerkugel eine Constanz im oberen Niveau des Quecksilberfadens erreicht ist, das Thermometer sich über diese Grenze auch bis zum letzten Tropfen kaum merklich mehr erhebt, sondern sofort fällt, sobald die Menge der im Destillationsgefässe gebildeten Dämpfe nicht mehr ausreicht Flüssigkeit überdestilliren zu lassen. Der verdichtete Rückstand, für sich in kleineren Apparaten destillirt, geht dann bei gleicher Temperatur auch fast vollständig über.

66. Bei dem Linnemann'schen Apparate muss die Destillation häufig unterbrochen werden, ist folglich sehr langwierig und fordert eine beständige Beaufsichtigung, auch wird sie beim Destilliren grosser Quantitäten zu umständlich. Von Le Bel und Henniger.

Le Bel und Henniger wenden unter Beibehaltung des Principes der Dephlegmatoren den Fig. 9 dargestellten Apparat an. Die am unteren seitlichen Ende angebrachten Röhren ermöglichen den Rückfluss der in den Kugeln verdichteten Flüssigkeit, ohne dass eine Unterbrechung der Destillation einzutreten hat. Die Krümmung der Abflussröhren verhindert, dass die Dämpfe durch sie ihren Weg nehmen. Sollte die verdichtete Flüssigkeit nicht hinreichend durch die aufsteigenden Dämpfe am Niederfliessen gehindert sein, so vermindert man das Lumen der unter jeder Kugel verengerten Röhre durch eingelegte kleine Ballen aus Platindraht. Die Zahl und Grösse der kugelförmigen Erweiterungen an der Fractionsröhre hängt von der zu destillirenden Flüssigkeitsmenge und der mehr oder weniger vollkommenen Trennung, die man erreichen will, ab.

Ein ähnlicher, nur noch gebrechlicherer Apparat von Glynski, Fig. 10, enthält in dem aufsteigenden, etwa 40 Centimeter langen und 12—13 Millimeter weiten Hauptrohre 5 Platinnäpfchen und seitwärts ein Rohr zum Ableiten der verdichteten Flüssigkeit; durch das von der kugelförmigen Erweiterung abgehende Capillarrohr soll das Austreten des Dampfes in das Seitenrohr verhindert werden.

Andere Modificationen des Linnemann'schen Apparates bestehen darin, dass man die Abflussröhrchen für die condensirte Flüssigkeit im Innern der Fractionsröhre anbringt. Brown's Apparat besteht aus einem auf das Siedegefäss aufgesetzten langen Glasrohr, welches oben ein Thermometer und ein seitliches Abzugsrohr für die noch nicht condensirten Dämpfe trägt. Unterhalb diesem sind in geeigneten Zwischenräumen Näpfchen aus feinmaschigem Drahtnetze eingesetzt, in deren Mitte ein Messingröhrchen so eingelöthet ist, dass es um eine gewisse Höhe den Boden des Näpfchens überragt. Um zu verhüten, dass durch diese Röhrchen die Dämpfe streichen, ist am anderen aufgeschlitzten Ende des Röhrchens ein kleines Blechnäpfchen (der Kopf eines Tapezierernagels) angelöthet. Die Function dieser Vorrichtung besteht darin, dass die im Netze condensirte Flüssigkeit, sobald sie bis zum Rande des Röhrchens steigt, durch dieses und durch den Schlitz am unteren Ende

Modificationen des Linnemann'schen Dephlegmators a) von Brown;

in das Blechnäpfchen abfliesst. Ist auch dieses gefüllt, so fliesst es über und gelangt die Flüssigkeit auf das nächst untere Näpfchen und so fort, bis sie in's Siedegefäss kommt. So wird die Dephlegmation mit gleichzeitigem Rückfluss der condensirten Flüssigkeit vereinigt, ohne dass eine Unterbrechung der Destillation nöthig ist.

b) von Hart. Hart empfiehlt den Fig. 11 abgebildeten Dephlegmatorenaufsatz, der um so besser wirkt, je länger dessen schlangenförmiger Theil ist. Das in diesem Apparat eingesetzte Thermometer gibt nur Aufschluss über die Temperatur der aus dem Siedegefässe entweichenden, nicht aber über die in den Kühlapparat eintretenden Dämpfe.

Hempel's Perlrohr. 68. W. Hempel's Rectificationsapparat besteht aus einer gewöhnlichen Kochflasche, in der eine vertical gestellte, weite Glasröhre mittelst eines Korkes befestigt wird. Nahe dem unteren Ende ist die Glasröhre vor der Glasbläserlampe eingezogen, um die in dasselbe gebrachten Glasperlen zurückzuhalten. Die ganze Röhre wird mit Glasperlen von etwa 4 Millimeter Durchmesser gefüllt, das obere Ende derselben ist mittelst eines Korkes mit einer kurzen Röhre verbunden, das ein Thermometer trägt und durch ein seitliches Ansatzstück mit dem Kühler verbunden wird.

Der besondere Vorzug dieses Apparates ist dessen Einfachheit und dass er, wie vergleichsweise Versuche ergeben haben, in seiner Leistungsfähigkeit dem Linnemann'schen nicht nachsteht. Man erreicht mit dieser Methode durch eine Destillation ein Resultat, zu dem man bei Anwendung eines Siedekolbens ohne Aufsatz zwölf Destillationen braucht. Die Länge des Perlrohres muss eine verschiedene sein, je nach dem Grade der Flüchtigkeit der zu destillirenden Flüssigkeit.

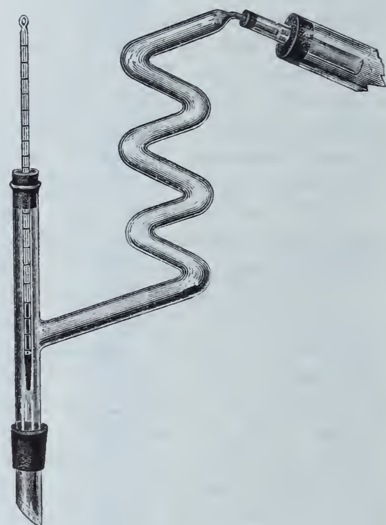


Fig. 11.

Winsinger's Fractionsrohr. 69. Ein in der Form und ganzen Einrichtung wesentlich von den vorstehend angeführten abweichendes Fractionsrohr hat Winsinger construirt. Es wird mit Hilfe eines Korkes auf dem Siedekolben aufgesetzt und hat ein seitlich angelöthetes, ein Thermometer tragendes Rohr, aus dem die nicht verdichteten Dämpfe abgeleitet werden. Die Verdichtung der Dämpfe der höher siedenden Bestandtheile wird durch ein am unteren Ende geschlossenes Kühlrohr bewirkt, das in der Achse des Fractionsrohres der ganzen Länge nach eingefügt ist und durch einen geregelten Zufluss von Wasser gespeist wird. In dem engen, durch die Wandungen des Kühl- und Siederohres gebildeten Zwischenraume werden die schwerer flüchtigen Dämpfe verdichtet, dabei kommt die gebildete Flüssigkeit mit den aufsteigenden Dämpfen in fortwährende Berührung, gibt eventuell die zurückgehaltenen, leichter flüchtigen Bestandtheile ab und verdichtet dafür die höher siedenden Körper, die in den Kolben zurückfliessen. Die Zuleitung des Wassers soll so geregelt sein, dass die Temperatur im Fractionsrohre möglichst constant bleiben und dem Siedepunkte der abdestillirenden Flüssigkeitsantheile entsprechen soll.

Dieser Forderung sucht Brown derart zu genügen, dass er das Fractionsrohr mit einer Mantelröhre umgibt, die eine Flüssigkeit enthält, deren Temperatur gerade gleich dem Siedepunkte der leichtest flüchtigen Verbindung ist.

Mendelejeff's Dephlegmationsapparat. 70. Mendelejeff erzielt bei der fractionirten Destillation dadurch eine bessere Trennung der einzelnen Bestandtheile, dass er den mit einem Dephlegmator versehenen Siedekolben mit einem zweiten Kolben durch ein bis auf den Boden reichendes Rohr verbindet. Die sich in demselben verdichtende Flüssigkeit dient zum Waschen der durch sie geleiteten Dämpfe. Diese passiren einen auf diesen Wasch-

kolben aufgesetzten zweiten Dephlegmator, gelangen in einen zweiten Kolben eben beschriebener Art und in gleicher Weise in einen dritten, vierten etc. Die aus dem letzten Kolben austretenden Dämpfe werden als Destillat aufgefangen. Hat man eine Fraction gesammelt und beginnt der Siedepunkt zu steigen, so entfernt man die Flamme und lässt den Inhalt sämmtlicher Dephlegmationskolben in's Siedegefäss zurücksteigen, um dann die Destillation von Neuem zu beginnen.

Fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume.

71. Die fractionirte Destillation wird zuweilen im luftverdünnten Raume ausgeführt, und zwar nicht blos in den Fällen, in welchen schwerer flüchtige Substanzen von einander zu trennen oder Körper, die bei gewöhnlichem Luftdrucke nahe ihrem Siedepunkte zersetzt werden, zu destilliren sind, sondern auch, wenn Destillate von constantem Siedepunkte erhalten werden, die nicht homogene Flüssigkeiten, sondern Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen darstellen, aber unter anderem Drucke wieder eine Zusammensetzung nach anderen Verhältnissen annehmen

Vergleichbare Resultate.

72. Da die Methoden der fractionirten Destillation auch zur Werthbestimmung zahlreicher Verbrauchs- und Genussartikel bei Nahrungsmitteluntersuchungen etc. im Gebrauche sind, so darf nicht übersehen werden, dass die von verschiedenen Analytikern erhaltenen Werthe nur dann unter einander vergleichbar werden, wenn die Factoren, welche die Ergebnisse der fractionirten Destillation beeinflussen, gehörig berücksichtigt werden und ein gleichartiges Vorgehen eingehalten wird. Die Menge der bei bestimmten Temperaturen übergehenden Destillate ist von der Art des Operirens, von den Dimensionen und der Form der Gefässe und Aufsätze, von dem Tempo, das man bei der Destillation einhält, von dem Schutze sowohl der Fractionskolben, als der Fractionsaufsätze vor dem Luftzuge u. s. w., so abhängig, dass man überhaupt nicht von einem unbedingt richtigen Resultate in dem Sinne, wie bei anderen Bestimmungsmethoden sprechen kann. Selbst die Ermittelung der Temperaturgrenzen, innerhalb welcher Fractodestillate erhalten werden, unterliegt Schwankungen, je nach der Einstellung der Thermometer. Dass diese nicht in die Siedeflüssigkeit eingesenkt werden dürfen, wenn man Temperaturen der entweichenden Dämpfe ermitteln soll, ist selbstverständlich, aber auch die Stellung, welche man denselben in Bezug auf das Dampfabzugsrohr gibt, ist nicht gleichgiltig, weil in den der Luftkühlung ausgesetzten Fractionsröhren die Temperatur nicht in allen Theilen der längeren Röhren dieselbe ist. Am sichersten wird die Temperatur der in's Kühlrohr abziehenden Dämpfe ermittelt, wenn das Thermometer so eingestellt ist, dass das obere Ende des Quecksilbergefässes mit der unteren Kante des Dampfableitungsrohres in gleicher Höhe steht. Wird die Destillation bei über 100^0 hinausgehenden Temperaturen vorgenommen, so soll nicht blos die Richtigkeit des normalen Siedepunktes des Thermometers controlirt, sondern auch noch ein höherer Punkt, etwa der Siedepunkt des Naphtalins, 218^0, geprüft werden, was besonders nöthig ist, wenn Thermometer mit abgekürzter Scala benützt werden.

73. Ueber die Reinheit der Fractodestillate erhält man in vielen Fällen durch Ermittellung ihres specifischen Gewichtes gute Anhaltspunkte. Bei der Destillation von Erdöl aus Baku hat jedoch Mendelejeff Destillate erhalten, deren specifisches Gewicht nicht immer mit dem Siedepunkte zunimmt. Für den bei 56^0 siedenden Antheil ist das specifische Gewicht 0·675, wogegen der bei 62^0 siedende Antheil das specifische Gewicht 0·672 zeigt, für den bei 80^0 siedenden Antheil ist das specifische Gewicht 0·748, dagegen für den bei $90^0 = 0{\cdot}733$.

Kreis ist bei seinen vergleichenden Versuchen über die Leistungsfähigkeit der bei der fractionirten Destillation angewendeten Apparate zu dem Ergebnisse gelangt, dass der Linnemann'sche Drahtnetzaufsatz und die Hempel'sche Perlröhre für nicht zu hoch siedende Körper die besten Apparate zur Fractionirung sind, und dass für hochsiedende Körper die Destillation aus einem Kolben mit Kugelaufsatz wesentlich besser ist, als aus einem Kolben mit verlängertem Halse.

Destillation nicht mischbarer Flüssigkeitsgemenge.

74. Wird ein Gemenge von miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten, z. B. Kohlenwasserstoffe, ätherische Oele und Wasser, bis zum Sieden erhitzt, so enthält das Destillat nicht vorzugsweise die flüchtigere Substanz, sondern oft vorwaltend die höher siedende Flüssigkeit. Die Menge der einen und der anderen gleichzeitig destillirenden Flüssigkeiten ist abhängig von der relativen Menge derselben im Siedegefässe, von der Dampfdichte und der specifischen Wärme des Dampfes. Flüssigkeiten, deren Siedepunkt weit über 100°, selbst über 200° liegt, gehen mit den Wasserdämpfen über und verflüchtigen sich oft vollständig, ehe noch alles Wasser verdampft ist. Man wendet darum häufig auch bei der fractionirten Destillation den Wasserdampf zum Erhitzen derart an, dass man denselben aus einem Dampfentwicklungsapparate direct in das Destillationsgefäss treten lässt. In Fällen, wo leicht zersetzbare, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten zu destilliren sind, kann man sich mit Vortheil dieses Verfahrens bedienen. Auch bei der Destillation natürlicher Erdöle hat dasselbe recht befriedigende Resultate ergeben.

Heizung der Siedegeräthe.

75. Die zur Ausführung der Destillationen nöthige Wärmezufuhr wird entweder durch directes Erhitzen auf offenem Feuer, oder indirect durch Benützung von Bädern bewirkt. Die Erhitzung über freiem Feuer mittelst Gas, Petroleum oder Kohlenöfen eignet sich nur für kleinere Kolben und Retorten, überhaupt für Operationen im Kleinen, die in Glasgefässen ausgeführt werden, und zwar bei Substanzen, aus welchen sich während des Verlaufes der Destillation keine festen Körper abscheiden, die ein stossendes Sieden, ein Anbrennen an den Gefässwandungen, eventuell ein Springen der letzteren veranlassen können. Bei dieser Art des Erhitzens ist Sorge zu tragen, dass nicht die Seiten des Siedegefässes direct von der Flamme getroffen, der Boden desselben aber durch ein auf die Unterlage, auf welcher das Gefäss ruht, eingeschobenes Drahtnetz oder Schutzblech geschützt werde. Sehr zu empfehlen ist es, das Siedegefäss bis über die Hälfte seines Umfanges mit einem sackförmigen, weichen Drahtnetz, das zweckmässig mit einer dünnen, aber gleichförmigen Lage von zerfasertem Asbest ausgefüttert ist, zu umgeben. Dieser Schutz begünstigt die gleichförmige Vertheilung der Wärme, verhindert das stellenweise Ueberhitzen der Gefässwand ebenso wie ihre Abkühlung durch Luftzug und begünstigt die Dampfentwicklung, welche nicht blos vom Boden, sondern auch von der Seite erfolgt.

Bäder.

76. In den Fällen, wo die Natur und Eigenschaften der zu destillirenden Substanz aus Sicherheitsrücksichten grössere Vorsicht erheischen und ein höherer Schutz der Gefässe geboten ist, oder wo es auf die Einhaltung bestimmter Temperaturen ankommt, bedient man sich der sogenannten Bäder, durch welche die Erhitzung der Substanzen vermittelt wird.

Sandbäder.

Hat man mehr auf den Schutz der Gefässe, als auf constant zu erhaltende Temperaturen zu sehen, so bedient man sich der Sandbäder — Sandkapellen. — Dieselben bestehen aus vertieften schalen- oder kesselförmigen, aus Gusseisen hergestellten Gefässen, die einen kugelförmigen Boden und einen seitlichen Ausschnitt zur Aufnahme des Retortenhalses haben. Der Boden wird zunächst mit einer dünnen Schichte gereinigten, gut getrockneten und ausgesiebten Sandes bedeckt, hierauf das zu erhitzende Gefäss eingesetzt und der Zwischenraum mit Sand ausgefüllt. Der Sand ist ein schlechter Wärmeleiter. Zur leichteren Regelung der Temperatur und um an Brennstoff zu sparen, ist darauf zu sehen, dass zwischen dem Umfang der Kapelle und dem des zu erhitzenden Gefässes ein richtiges Verhältniss eingehalten werde. Der von beiden gelassene Abstand soll nicht über 1 Centimeter betragen, übrigens das Gefäss, so weit es in der Kapelle sitzt, mit Sand bedeckt sein, weil die unbedeckten Seitenwände ebensowohl der strahlenden Wärme der Kapelle, als Luftströmungen ausgesetzt, durch ungleichförmige Erhitzung gefährdet würden. Specifisch schwere Flüssigkeiten, sowie solche, welche während der Destillation feste Stoffe ausscheiden, oder die Bestandtheile enthalten, die für sich allerdings leicht verdampfbar sind, aber in Verbindung mit weniger oder gar nicht flüchtigen Körpern erst durch gesteigerte Wärmezufuhr frei werden, verursachen ein stossweises überwallendes Sieden, bei

welchem durch den Rückstoss die Retorte von der Unterlage gehoben werden kann. Unter solchen Umständen ist es vortheilhaft, auch in der Kapelle die Erhitzung derart einzurichten, dass dieselbe mehr von den Seitenwänden, als vom Boden stattfindet. Um dies zu bewirken, wird der Boden der Kapelle statt mit Sand in höherer Schichte mit schlechten Wärmeleitern, z. B. Asbest oder ausgesiebter Asche, bedeckt. Die obere, meist über die Kapelle vorragende Wölbung des Gefässes muss besonders dann, wenn Substanzen von hohem Siedepunkte, z. B. Schwefelsäure, destillirt werden, mit einer Schutzhaube bedeckt werden. Kleinere Kapellen werden in tragbare Oefen eingesetzt, grössere in einen besonderen Feuerraum bleibend eingemauert.

77. Sandbäder sind wegen der Langsamkeit, mit der sie die Wärme durchlassen, zur Herstellung gleichmässiger Temperaturen wenig geeignet. Soll daher ein Körper auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und bei dieser längere Zeit erhalten werden, so ersetzt man das Sandbad durch Bäder, in welchen sich Flüssigkeiten befinden, deren Siedepunkt wenig höher als jene Temperatur liegt, bis zu welcher die Substanz erhitzt werden soll, also auch keine höhere, als die verlangte annehmen können. Mag die zu erhitzende Substanz durch Einsenken des Gefässes in die Flüssigkeit selbst oder in ihren nicht überhitzten Dampf auf die gewünschte Temperatur gebracht werden, der Erfolg ist der gleiche, weil die gesättigten Dämpfe dieselbe Temperatur haben, wie die Flüssigkeit, aus der sie sich entwickeln, vorausgesetzt, dass letztere rein ist und unter keinen, einen Siedeverzug bedingenden, Umständen erhitzt wird.

Wasser- und Dampfbäder.

Das gebräuchlichste und für die meisten pharmaceutischen Operationen ausreichende von diesen Bädern ist das Wasserbad (balneum mariae), auch Dampfbad genannt, je nachdem das zu erhitzende Gefäss in directer Berührung mit dem kochenden Wasser steht oder nur den Dämpfen desselben ausgesetzt ist. In beiden Fällen erreicht das erwärmte Gefäss eine 100° nahe kommende Temperatur. Im Wasserbade erhitztes Wasser kann wohl auf 100° erwärmt, nicht aber zum Sieden gebracht werden. (Vergl. pag. 22. §. 43.)

Die Wasserbäder werden je nach dem Bedürfnisse in den verschiedensten Grössenverhältnissen und Formen ausgeführt; können auch aus jedem Topfe improvisirt werden, dessen Raumverhältnisse es gestatten, eine Schale oder sonst ein Gefäss von runder Form derart in seine Oeffnung einzusetzen, dass letztere entweder durch das Gefäss unmittelbar oder unter Zuhilfenahme von Einsatzringen lose bedeckt wird. Füllt man den Topf etwa bis zur Hälfte mit Wasser und bringt man letzteres zum Sieden, so ist das Bad fertig.

Selbstverständlich muss das aus dem Wasserbade verdampfende Wasser jeweilig ersetzt werden, damit nicht nach völligem Verdunsten desselben ein viel heisseres Luftbad entsteht. Um dieses, sowie die in Folge der zeitweisen Nachfüllung bedingte stärkere Abkühlung zu umgehen, stellt man Wasserbäder von constantem Niveau her, in welchen durch besondere Vorrichtungen der Wasserzufluss derart geregelt wird, dass er eben hinreicht, den Abgang zu ersetzen. Das Erhitzen der Wasserbäder soll so geregelt sein, dass das Wasser wohl im beständigen Sieden erhalten, aber nicht bis zum wallenden Kochen, wobei eine den Bedarf weit übersteigende Dampfbildung erfolgt, gebracht wird.

Salzbäder.

78. Der Siedepunkt des Wassers kann durch Lösen von Salzen leicht über 100° gesteigert und dieses Verfahren dazu benützt werden, um Bäder zu erhalten, deren Temperatur 100° übersteigt.

Es sieden gesättigte Lösungen von

phosphorsaurem Natrium	bei	106·4°
Salmiak	„	114·2°
essigsaurem Natrium	„	124·4°
kohlensaurem Kalium	„	135·0°
salpetersaurem Calcium	„	151·0°
essigsaurem Kalium	„	169·0°
Chlorcalcium	„	179·5°.

Gefässe, die zu diesen Temperaturen erhitzt werden sollen, müssen jedoch in die siedende Lösung eingetaucht werden, weil nur diese, nicht aber der daraus entwickelte Wasserdampf die angegebene Temperatur besitzt. Die drei erstgenannten Lösungen zeigen übrigens die Eigenschaft, dass sie bei Ausscheidung von Salz aus der siedenden Lösung eine Temperaturerniedrigung erfahren, welche beim phosphorsauren Natrium 5⁰, beim Salmiak nahezu 3⁰ beträgt, beim Eintrocknen der Salzmasse aber erfolgt wieder Temperatursteigerung. Schon deshalb und weil beim Abscheiden von Salz das Sieden unregelmässig wird, durch Aufspritzen leicht eine Verunreinigung der erhitzten Substanz veranlasst werden kann, werden Salzbäder nunmehr umsoweniger in Gebrauch gezogen, als man constante oder doch nur innerhalb enger Grenzen schwankende Temperaturen auch durch Vorrichtungen (Thermoregulatoren) erreichen kann, welche eine genaue Regulirung der Flammen, insbesondere bei Gasbrennern, ermöglichen.

Paraffin- und Oelbäder.

79. Zu Bädern von höheren Temperaturen verwendet man als Materiale Paraffin oder Oel. Der Siedepunkt des Paraffins liegt bei 370⁰; man kann daher dieses Materiale innerhalb weiter Temperaturgrenzen benützen, und es bietet, im Vergleiche zum Oel, den Vorzug, dass es eine viel reinlichere Handhabung ermöglicht und nicht den so lästigen Geruch, wie erhitztes Oel, verbreitet. Damit das zu erhitzende Gefäss die Temperatur des Bades annehmen könne, muss es möglichst in dasselbe eingetaucht sein und durch Bedecken von der umgebenden kalten Luft geschützt werden. Eine besondere Aufmerksamkeit muss der Regulirung der Flamme, sowie der Lampe überhaupt zugewendet werden, da, insbesondere bei Gasbrennern, leicht ein Zurückschlagen der Flamme oder ein Anbrennen des die Zufuhr des Gases vermittelnden Kautschukschlauches eintreten kann. Die Gefässe, welche zu derartigen Bädern benützt werden, dürfen nicht mit gewöhnlichem Loth gelöthet sein. Kupferne Gefässe werden von heissem Oele stark angegriffen; am besten eignen sich hiezu Gefässe aus Gusseisen. Fette Oele müssen vor ihrem Gebrauche von einem Wassergehalte durch vorsichtiges Erhitzen befreit werden, da derselbe Ueberschäumen veranlassen könnte. Fette dehnen sich beim Erhitzen stark aus, was beim Beschicken des Bades zu berücksichtigen ist.

Die Anwendung von gespannten Wasserdämpfen zum Zwecke der vorzunehmenden Destillationen setzt besondere Einrichtungen und Apparate voraus. Sie bietet für den Grossbetrieb mannigfache Vortheile, deren volle Ausnützung vorausgesetzt, wozu die in pharmaceutischen Laboratorien der Jetztzeit vorkommenden Arbeiten weniger Gelegenheit bieten.

Destillation mit Gasbildung.

80. Bei manchen Destillationen wird bezweckt, einen unter gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen gasförmigen Bestandtheil, der mittelst eines gleichzeitig eingeleiteten chemischen Processes aus einer Verbindung frei gemacht wird, zu gewinnen, indem derselbe entweder durch stärkere Abkühlung flüssig gemacht oder in Wasser geleitet und von diesem absorbirt wird, wie dies bei der Darstellung von Ammoniak, Chlorwasserstoffsäure u. dgl. der Fall ist. Man bringt zu dem Ende das Destillationsgefäss mittelst einer entsprechenden Röhre mit der Vorlage, welche Wasser enthält, in Verbindung, meist unter Einschaltung einer Waschflasche, um die aus dem Destillationsgefässe etwa mechanisch mitgerissenen Theilchen zurückzuhalten und so die Reinheit des Destillates zu sichern. Um die Condensation der Dämpfe in der Vorlage ohne Verlust zu bewirken, lässt man die Verbindungsröhre in die Flüssigkeit eintauchen, was auch bei Anwendung einer Waschflasche geschehen muss. Bei dieser Einrichtung ist der Zutritt der Luft aus der Vorlage in den Destillationsraum abgesperrt. Nimmt nun die Dampfspannung in letzterem aus irgend einem Grunde ab, z. B. dadurch, dass die Condensation des Dampfes rascher erfolgt, als dessen Entwicklung, oder dadurch, dass überhaupt die Entwicklung des Dampfes zu Ende geht, oder dass die Zufuhr der Wärme ungenügend ist u. dgl., so bekommt der Luftdruck das Uebergewicht, die Flüssigkeit wird aus der Vorlage in die Waschflasche und aus dieser in das Destillationsgefäss zurückgedrängt. Abgesehen davon, dass in solchem

Falle der Zweck der Destillation vereitelt ist, kann es geschehen, dass die zurückgesaugte Flüssigkeit, indem sie auf den überhitzten Rückstand fliesst, sofort wieder in Dampf von solcher Spannung verwandelt wird, dass eine explosive Entwicklung, selbst ein Bersten des Gefässes eintritt.

81. Um solche Störungen zu verhindern, kommen Sicherheitsröhren in Anwendung, welchen die Aufgabe zufällt, alle Veränderungen und Ungleichheiten des Druckes im Innern des Destillirgefässes in einer Art auszugleichen, dass der Gang der Destillation in seinem Endzwecke nicht gefährdet wird.

Sicherheitsröhren.

Die einfachste Sicherheitsröhre, welche jedoch nur dann angewendet werden kann, wenn nur Flüssigkeiten, die keine starren Körper ausscheiden, vorhanden sind, besteht aus einer an beiden Enden offenen Glasröhre, die durch den Tubus der Retorte oder durch den Pfropf des Destillirkolbens derart eingefügt wird, dass das eine Ende in die Flüssigkeit des Siedegefässes taucht, während das andere Ende ausserhalb des Gefässes mit der Luft communicirt. Eine gleiche Röhre ist auch in der Waschflasche anzubringen. Die Function einer solchen Röhre besteht darin, dass in dem Momente, in welchem im Innern des Destillirraumes ein luftverdünnter Raum entsteht und die Dampfspannung abnimmt, durch Eintritt von Luft der in der Vorlage wirkende Luftdruck ausgeglichen wird, ein Zurücktreten der Flüssigkeit also nicht erfolgen kann. Anderseits würden die im Destillirgefäss entwickelten Dämpfe, wenn sie aus irgend welchem Anlasse keinen genügenden Abzug finden, den Inhalt des Destillirgefässes in die Sicherheitsröhre drücken und denselben so lange zum Abflusse bringen, bis das in die Flüssigkeit tauchende Ende frei ist, wodurch dann die directe Communication mit der äusseren Luft hergestellt ist. Um für solche Fälle das Ausfliessen des Inhaltes unschädlich zu machen, wendet man statt einer geraden eine winklich gebogene Röhre an und lässt den äusseren Schenkel nahe am Boden eines untergestellten leeren Gefässes treten, in welchem die ablaufende Flüssigkeit gesammelt und aus ihm, nach Abkühlung des Destillirgefässes, wieder zurückgesaugt werden kann.

Für alle Fälle verwendbar sind die sogenannten Woullffe'schen Sicherheitsröhren, die **U**-förmig ab- und aufgebogen und zwischen den Biegungsstellen zu Kugeln aufgeblasen sind. Man lässt diese Röhren nahe unter dem Pfropfe enden und nicht in die Flüssigkeit tauchen. Die Absperrung der äusseren Luft wird dadurch bewerkstelligt, dass man in den **U**-förmig gebogenen Theil der Röhre eine Flüssigkeit bringt, welche weder die entwickelten Dämpfe absorbirt, noch von denselben chemisch verändert wird, auch schwer genug ist, um den im Destillirgefässe herrschenden und dem von der Flüssigkeit der Vorlage geübten Gegendruck das Gleichgewicht zu halten. Die Menge der Sperrflüssigkeit soll jedoch auch nicht zu gross sein, damit, wenn statt einem stärkeren Drucke, eine Druckabnahme eintritt, das Eindringen der äusseren Luft rasch genug erfolgen kann, bevor ein Zurücksteigen der Flüssigkeit aus den Vorlagen oder ein Ueberlaufen der Sperrflüssigkeit stattfindet.

Wendet man Quecksilber als Sperrflüssigkeit an, was in der Regel am geeignetsten ist, so kommt zu bedenken, dass eine 1 Centimeter hohe Quecksilbersäule einer 13·6mal so hohen Wassersäule das Gleichgewicht hält. Bei Entstehung eines luftverdünnten Raumes kann daher durch die Vorlage eine nahezu 14 Centimeter lange Wassersäule aufgesogen werden, bevor durch die Sicherheitsröhre, die mit einer 1 Centimeter hohen Quecksilbersäule abgesperrt ist, Luft eindringen kann. Die zwischen den **U**-förmigen Krümmungen angebrachten kugelförmigen Erweiterungen haben den Zweck, bei eintretenden Ungleichheiten des Druckes die Bildung höherer Quecksilbersäulen zu vermeiden und die Ausgleichung der Druckunterschiede rascher herbeizuführen.

Luftdichte Verbindung der Theile eines Destillirapparates.

82. Die Verbindungen der einzelnen Theile eines Destillirapparates müssen luftdicht hergestellt sein. Dieselben werden meistens durch Pfröpfe, seltener durch Einschleifen der gläsernen Verbindungsstücke bewirkt. Kautschukröhren wie Kautschukstöpsel sind in allen Grössen und Formen verfügbar; erstere lassen sich nicht blos zur Verbindung von Röhrenstücken, sondern auch, von ver-

schiedener Wandstärke gewählt, zum Verschlusse von Oeffnungen statt der durchbohrten Pfröpfe verwenden. Ein Kautschukverschluss ist nur an solchen Stellen nicht zulässig, wo wegen der höheren Hitzegrade (140—150°) ein Erweichen oder Schmelzen derselben zu besorgen wäre. Ebenso darf er nicht bei Destillationen benützt werden, wobei Dämpfe, die den Kautschuk lösen oder chemisch verändern, entwickelt werden; in ersterer Beziehung sind zu nennen: Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Terpentinöl, Benzol und andere Kohlenwasserstoffe, in letzterer Beziehung: Chlor, Brom, Jod, rauchende Salpetersäure.

Vulcanisirter Kautschuk wird beim längeren Aufbewahren hart und brüchig und verliert seine Elasticität. Er lässt sich für längere Zeit conserviren, wenn er vor seiner Verwendung in verdünnter Sodalösung einige Zeit erwärmt, sodann nach vollständigem Abtrocknen in, im Wasserbade geschmolzenen, Talg eingelegt wird. Nach mehrstündiger Einwirkung werden die Gegenstände herausgenommen, durch Abreiben und Kneten zwischen Tüchern vom Talg befreit. Es behält derartig behandelter Kautschuk Jahre lang seine Geschmeidigkeit.

Wo Kautschuk nicht anwendbar ist, geschieht die Verbindung und Dichtung mittelst Korkstopfen, die, sorgfältig ausgewählt, in Wasser erweicht und dann abgetrocknet, in geschmolzenes Wachs oder Paraffin gelegt und gut geknetet werden. Wo erforderlich, wird diese Dichtung durch Kleienkleister verstärkt.

Abdampfen. 83. Nebst der Destillation ist bei pharmaceutischen Arbeiten das Abdampfen eine häufig vorkommende Operation. Das Abdampfen bezweckt die Trennung flüchtiger Lösungsmittel, gewöhnlich Wasser, von nicht flüchtigen oder weniger flüchtigen Körpern, um durch Verdunsten des ersteren, die gelöste Substanz entweder in concentrirterer Lösung oder in trockener Form zu erhalten, oder deren krystallinische Ausscheidung zu bewirken. Da bei dieser Operation das Lösungsmittel verloren geht, so wird dieselbe vorwiegend nur bei wässerigen Lösungen verwendet. Beim Verdampfen von weingeistigen, ätherischen und ähnlichen Lösungen zieht man es bei etwas beträchtlicheren Mengen vor, den grösseren Theil des Lösungsmittels durch Destillation zu gewinnen und nur den Rest durch Verdampfen vom Lösungsmittel zu befreien.

Das Abdampfen wird zumeist durch Wärmezufuhr, und zwar entweder auf offenem Feuer oder, was vorzuziehen, im Wasser-, Dampf- oder Sandbade vorgenommen, da die Verdampfung bei gewöhnlicher Temperatur, selbst im luftverdünnten Raume und in Gegenwart Wasser anziehender Substanzen zu langsam vor sich geht. Man befördert aber wohl auch bei Anwendung von Wärme das raschere Verdunsten entweder dadurch, dass man einen Luftstrom auf die verdampfende Fläche wirken lässt, oder dass man das Abdampfgefäss, als welches dann ein Kolben verwendet wird, mit einer Luft- oder Wasserstrahlpumpe oder auch mit einem Aspirator in Verbindung bringt, um entweder das Verdampfen durch Schaffung eines luftverdünnten Raumes oder durch einen Luftstrom, den man in die heisse Lösung leitet, zu fördern.

Abdampfgefässe. 84. Zum Abdampfen benützt man je nach der Beschaffenheit und Menge der Flüssigkeit Schalen, Pfannen, Kessel. Die im Grossbetriebe verwendeten Metallgefässe geben häufig Gelegenheit zur Verunreinigung der hiebei gewonnenen Präparate mit Eisen, Kupfer, Zinn, Blei etc. Bei Arbeiten im Kleinen sollten aus gleichem Grunde nur Gefässe von Porzellan, Steinzeug oder Glas, keineswegs aus glasirtem Töpferthon oder Messing, Zinn etc. in Verwendung kommen. Es ist durch Versuche nachgewiesen, dass selbst Glas und Porzellan von Wasser, noch erheblicher von Alkali hältigen Flüssigkeiten angegriffen wird und dass insbesondere bei der ersten Gebrauchsnahme dies in erheblicherem Grade erfolgt. Nach wiederholtem Gebrauche werden die Glasgefässe gegen Lösungsmittel widerstandsfähiger, die Menge der auflösbaren Verbindungen nimmt ab, das Gewicht guter Kaligläser wird constant. Es ist daher räthlich, insbesondere bei quantitativen analytischen Arbeiten, sich solcher Glasgefässe zu bedienen, welche schon öfter im Gebrauche waren.

Porzellan- und noch mehr Glasgefässe bedürfen einer vorsichtigen Anwendung. Um sie zu schonen, sollen sie nur in angewärmtem Zustande der Hitze eines dampfenden Wasserbades ausgesetzt werden, das Nachgiessen kalter Flüssigkeit in den heissen Inhalt veranlasst unfehlbar das Springen von derlei Gefässen, auch das Entleeren des heissen Inhaltes wirkt wie eine plötzliche Abkühlung des heissen Gefässes und soll daher gleichfalls vermieden werden.

85. Ein rasches Abdampfen ist nur in offenen, eine verhältnissmässig grössere Oberfläche bietenden Gefässen möglich, es wird durch fortwährendes Umrühren, sowie durch eine künstlich unterhaltene Luftströmung sehr befördert, dabei zugleich der Vortheil erreicht, dass die Verdampfung bei geringerer Hitze von Statten geht, wodurch eine so leicht sich einstellende Zersetzung bei vielen, namentlich organischen Stoffen vermieden wird. Die Rührarbeit lässt man durch irgend einen zur Verfügung stehenden mechanischen Motor, der einen Spatel in pendelnde oder, was wirksamer ist, in rotirende Bewegung setzt, besorgen. Die raschere Abfuhr der Dämpfe durch eine lebhaftere Luftströmung wird bei Operationen im Grossen durch mantelförmige, über dem Abdampfgefässe befindliche Dunstschläuche — Brodenfang — bei Arbeiten im Kleinen dadurch vermittelt, dass man über die Schalen einen Trichter von weiterem Durchmesser als den der Schale anbringt und den Trichterhals mit einem Aspirator in Verbindung setzt. Um einen wirksameren Zug zu erzielen, soll der Trichter nicht über der Schale sich befinden, sondern dieselbe umgreifen, wodurch zugleich das Einfallen von Staubtheilchen in das Abdampfgefäss abgehalten wird.

86. Das vollständige Trocknen der Körper wird insbesondere bei quantitativen Bestimmungen nothwendig; es hat den Zweck, das allen Körpern in höherem oder minderem Grade anhaftende hygroskopische, oder das von der Bereitung her mechanisch anhängende Wasser zu entfernen, oder auch Körper, die Krystallwasser gebunden haben, von diesem zu befreien. Krystallwasser haltende Substanzen verlieren mehr oder minder leicht beim Liegen an der Luft einen Theil ihres Krystallwassers, sie verwittern, geben aber erst in erwärmter Luft ihr Krystallwasser vollständig ab. Solche Substanzen lassen sich, ohne gleichzeitig auch Krystallwasser zu verlieren, von mechanisch anhaftendem Wasser nur in so weit befreien, als man dasselbe durch Auspressen der zerriebenen Krystalle zwischen Lagen von Fliesspapier entfernen kann.

Austrocknen der Körper.

Der Verwitterung nicht unterliegende — luftbeständige — Substanzen werden vom hygroskopischen Wasser befreit, indem man dieselben fein zerrieben auf flachen Schalen oder Uhrgläsern in einem durch Glasglocken oder anders artig abgeschlossenem Raume, dessen Luft durch Wasser anziehende Substanzen — concentrirte Schwefelsäure, entwässertes Chlorcalcium, Aetzkalk etc. — trocken erhalten wird, längere Zeit, bis sie keinen Gewichtsverlust aufweisen, stehen lässt.

In manchen Fällen ist es wichtig, die Trocknung bei bestimmten höheren Temperaturgraden vorzunehmen. Zu dem Ende setzt man die Substanzen der Einwirkung der Wärme in Trockenkästen aus, die entweder so construirt sind, dass sie durch Dampf oder wie Wasser-, Paraffin-, Oelbäder geheizt werden können, oder nur einen durch Metallflächen abgeschlossenen Luftraum darstellen, der mittelst einer Flamme auf die verlangte Temperatur gebracht wird — Luftbad. Die in den Trockenkästen herrschende Temperatur ist durch in dieselben eingesetzte Thermometer zu bestimmen. Die zu trocknende Substanz wird in Uhrgläsern oder auch in Glasröhren in die Trockenkästen gebracht und darauf gesehen, dass sie möglichst nahe dem Thermometergefässe sich befinden, jedoch so, dass letzteres von den Metalltheilen der Unterlagen nicht berührt wird.

Flüssigkeiten, insbesondere organischer Natur, deren Siedepunkt unter oder nahe dem des Wassers liegt, lassen sich selbst durch wiederholtes Destilliren nicht vollständig vom Wasser befreien. Da aber sehr geringe Mengen Feuchtigkeit im Stande sind, manche ihrer Eigenschaften, wie den Siedepunkt, das specifische Gewicht, selbst die Zusammensetzung, zu ändern, so wird die Trocknung mit Wasser bindenden

Substanzen, die jedoch auf die zu trocknende Substanz nicht einwirken dürfen, vorgenommen.

Das vollständige Entwässern der Krystallwasser haltenden Salze erfolgt am besten in der Art, dass diese Salze, zu grobem Pulver zerrieben, vorerst in warmer Luft der Verwitterung ausgesetzt und erst dann, nachdem sie einen grossen Theil ihres Krystallwassers verloren haben, höheren Temperaturen im Trockenofen unterworfen werden. In ihrem Krystallwasser geschmolzene Salze trocknen viel langsamer und liefern auch ein weniger lockeres Pulver nach dem Entwässern. Vollständig entwässerte Salze dürfen in einer ausgetrockneten Proberöhre erhitzt an den kälteren Stellen derselben keinen Wasserdunst absetzen.

Wägen und Messen.

87. Den Druck, welchen ein Körper auf die Unterlage ausübt, nennt man sein Gewicht. Verursacht ist dieser Druck durch die Anziehung, welche zwischen der Erde und allen auf ihr befindlichen Stoffen besteht und die ihrer Stärke nach sich im geraden Verhältnisse des Productes der Massen des angezogenen und anziehenden Körpers und im umgekehrten des Quadrates des Abstandes ihrer Mittelpunkte äussert.

Verschiedenheit des Gewichtes derselben Masse in verschiedenen Breitegraden.

Aus dem Umstande, dass mit zunehmender Entfernung die Anziehung schwächer wird, folgt von selbst, dass dieselbe Masse je nach ihrem Abstande vom Mittelpunkte der Erde nicht dasselbe Gewicht haben könne, dass sie also in Gegenden, wo sich die der Anziehung entgegenwirkende Schwungkraft in höherem Grade äussert, ein entsprechend geringeres Gewicht haben müsse, wesshalb ein Körper, unter den dem Aequator näher liegenden Breitegraden gewogen, leichter befunden wird, als an den Polen. Nach mathematischen Ableitungen wird das Gewicht von einem Kilogramm unter dem Aequator, um 6·673 Gramme am Pole gewogen, schwerer erscheinen. Diese Differenz lässt sich allerdings nicht mittelst der Wage finden, weil nicht blos der gewogene Körper, sondern auch die Gewichte, welche ihm das Gleichgewicht halten, in gleicher Weise schwerer werden; sie liesse sich aber schon an einer empfindlichen Federwage erkennen, weil die Elasticität der Feder dieselbe bleibt, aber der Druck, welchen das die Feder belastende Gewicht ausübt, in Folge der verminderten Erdanziehung vermindert ist.

Nicht also die Grösse des Druckes (d. h. die Grösse der wechselseitigen Anziehung), sondern die Grösse der Masse, welche den Druck übt, ist es, was man auf den gewöhnlichen Wagen ermittelt. Setzt man z. B. ein Cubikcentimeter Wasser von 4^0 als Einheit der Masse, so bleibt sie allerorts dieselbe, aber das Gewicht, d. h. der Druck, den die Masse übt, wird von der Lage des Ortes abhängen, wo es sich befindet. Die Nothwendigkeit, diesen Unterschied zu beachten und das verschiedene Gewicht gleicher Massen zu berücksichtigen, macht sich vorzüglich bei barometrischen Bestimmungen geltend, bei welchen die Grösse des Druckes durch die Höhe einer Flüssigkeitssäule gemessen wird. Vermöge der Verschiedenheit der Schwere zeigt z. B. in Berlin eine Quecksilbersäule von 0^0 Temperatur und 757·958 Millimeter Höhe denselhen Druck an, welchem in Paris durch eine Quecksilbersäule von 758·254 Millimeter bei gleicher Temperatur das Gleichgewicht gehalten wird. Um dem als normal angenommenen Luftdruck von 760 Millimeter Quecksilberhöhe zu Paris das Gleichgewicht zu halten, würde in Berlin eine Quecksilbersäule von 759·753 Millimeter Höhe ausreichen.

88. Die Materie erfüllt den Raum nicht stetig; es ist also aus der Raumerfüllung ein Schluss auf die Grösse der Masse eines Körpers nicht zulässig; über diese gibt nur das Gewicht Aufschluss. Dagegen lässt sich durch Vergleichung des Gewichtes verschiedener Körper von gleichem Volumen die Grösse der Raumerfüllung, die relative Dichte der Körper ermessen.

Wird das Gewicht eines Körpers ohne Rücksicht auf die Grösse des Raumes, den er erfüllt, bestimmt, so erhält man das absolute Gewicht desselben. Wird dagegen das Verhältniss des Gewichtes eines Körpers zu dessen Volum festgestellt, so gelangt man zur Kenntniss seiner Dichte. Setzt man die Dichte des Wassers von 4° gleich Eins und bringt man damit die Dichten aller anderen flüssigen und festen Körper in Vergleich, so ergibt sich daraus das Verhältniss des absoluten Gewichtes gleicher Volume und, auf Wasser von 4° als Einheit bezogen, das specifische Gewicht. Absolutes Gewicht, Dichte. Specifisches Gewicht.

89. Jede Grösse kann nur durch eine ihr gleichartige andere gemessen werden. Um also die Masse eines Körpers zu bestimmen, muss die Grösse der Erdanziehung, welche diese Masse erfährt, durch eine ebenso grosse Anziehung gemessen werden, welche auf eine zur Einheit gewählte Masse — auf die Gewichte — ausgeübt wird. Masse-Einheit.

Als Masseinheit kann jede beliebige Grösse für alle ihre gleichartigen dienen, weil jede grössere als Vielfaches, jede kleinere als Theil der zur Einheit gewählten Grösse betrachtet werden kann. Die Wahl der Einheit ist Sache des Uebereinkommens, also willkürlich.

In früherer Zeit war das Bedürfniss nach gleichem Masse und Gewicht nur auf dem Gebiete des Verkehres und kaum auf dem der Technik und Wissenschaft fühlbar, es hatte sich jedes Land, ja fast jede bedeutendere Handelsstadt sein eigenes Mass und Gewicht gewählt. Auf die Dimensionen von Naturgebilden, so insbesondere auf bestimmte Glieder des menschlichen Körpers — Fuss, Faust, Elle, Zoll — hatte man die Masse, auf das Gewicht von Früchten, namentlich von Getreidekörnern — Grane — hatte man die Gewichte bezogen. Wie abweichend derartige Grössenverhältnisse sind, liegt auf der Hand, es kann daher auch nicht befremden, dass bei den verschiedenen Völkern auch gleichbenannte Längenmasse und Gewichte untereinander nicht übereinstimmten.

Mit dem Fortschreiten der physikalischen Wissenschaften machte sich das Bedürfniss geltend, die gebräuchlichen Masse und die daraus abgeleiteten Gewichte durch Vergleichung mit einer in der Natur vorkommenden und unveränderlichen Grösse zu sichern. Der Zweck, den man bei Aufstellung eines Naturmasses verfolgt, ist der, dass, wenn die vorhandenen Naturmasse sämmtlich vernichtet sein sollten und nur mehr die Kentniss übrig geblieben wäre, wie man zu dieser Masseinheit gelangte, man mit Sicherheit und möglichst leicht immer wieder diese Grösse bestimmen könne. Solche unveränderliche Längenmasse wären fast jedem Gebiete der Physik zu entnehmen. Den bezeichneten Zweck jedoch erreichen die auf die Pendellänge und auf die Dimensionen des Erdkörpers gegründeten Masse am vollständigsten. Diese natürlichen Masse sind auch den neueren Masssystemen zu Grunde gelegt worden. Unveränderliche Naturmasse.

90. Für das französische Masssystem wurde die Längeneinheit in Beziehung zum Umfange der Erde, gemessen in einer durch die Erdachse gelegten Ebene, gebracht, und der 40millionste Theil dieses Umfanges (der 10millionste Theil des Meridianquadranten) als Einheit angenommen und Meter genannt. Als Unterabtheilungen des Meters sind gebräuchlich das Decimeter, Centimeter, Millimeter. Mit der neuestens eingeführten Benennung „Mikron“ wird der millionste Theil des Meters (= dem tausendsten Theile des Millimeters) bezeichnet. Als Oberabtheilung ist das Kilometer = 1000 Meter, im Gebrauche. Im Allgemeinem gilt für die Bezeichnung der Masse die Regel, dass das Vielfache der Einheit durch griechische, die Theile der Einheit durch lateinische Zahlwörter bezeichnet werden, und dass alle Theilungen nach dem dekadischen Systeme zu bilden sind. Metrisches Masssystem.

Als Einheit des Gewichtes wurde das Gewicht von einem Cubikcentimeter Wasser von grösster Dichte bei 4° unter dem Namen „Gramme“ festgestellt.

Die Gradmessungen, durch welche der Abstand der Pole der Erde vom Aequator festgestellt werden sollte, waren bei Einführung des metrischen Masssystemes nicht

als abgeschlossen anzusehen. Die nach den vorliegenden Vermessungsarbeiten berechnete Länge des Meters wurde als die normale angenommen und darnach gesetzlich bestimmt; der darnach gefertigte Platinstab, der im Staatsarchiv zu Paris aufbewahrt wird, dient als Urmass für die Längeneinheit. In neuester Zeit ist eine internationale Commission mit der Herstellung von Meterstäben betraut, und erhält jeder Staat, der zu den Kosten dieser Commission beiträgt, eine Copie, die mit allen anderen genau verglichen wird.

In den meisten Culturstaaten sowie zu wissenschaftlichen Untersuchungen ist neuestens nur mehr das metrische System im Gebrauche. Nur in England, Nordamerika und Russland dient als Längeneinheit der englische Fuss.

Oesterreichisches Masssystem.

91. Für Oestereich gilt seit Einführung des metrischen Systemes als Urmass derjenige Glasstab, welcher sich im Besitze der Regierung befindet und, in der Achse seiner sphärischen Enden gemessen, bei der Temperatur von 0^0 gleich 999·99764 Millimetern des in dem französischen Staatsarchive zu Paris deponirten „Meterprototype“ befunden worden ist.

Als Urgewicht gilt das im Besitze der Regierung befindliche Kilogramm aus Bergkrystall, welches im luftleeren Raume gleich 999997·8 Milligrammen des im französischen Staatsarchive aufbewahrten „Kilogrammeprototype“ befunden worden ist. Das französische, zur Zeit des Wohlfahrtsausschusses aus Platin hergestellte Urkilogramm ist einer neueren Bestimmung nicht unterzogen worden.

Englisches Masssystem.

92. In England gilt als Längeneinheit das Yard, dessen Grösse der Länge des Secundenpendels in Greenwich entspricht. Dessen dritter Theil ist der Fuss. Das Yard entspricht 0·91437 Meter, demnach der Fuss 304·795 Millimeter misst, wobei für das Meter die Normaltemperatur Null, für das englische Mass 62^0 Fahrenheit gilt. Insbesondere beim Barometer und beim Messen von Flüssigkeitssäulen ist es in England gebräuchlich, nach Zollen (1 Fuss = 12 Zoll) und Decimaltheilen aus Zollen zu rechnen.

Im metrischen Systeme gilt als Hohlmass das Liter gleich dem tausendsten Theile des Cubikmeters, also ein Cubikdecimeter haltend. Die Einheit des Hohlmasses in England ist die Gallone = 4·5435 Liter. Sie enthält 10 Pfund (avoir du poid) destillirten Wassers bei 62^0 F. und 30 Zoll Barometerstand; $^1/_4$ Gallone ist das Quart. $^1/_8$ die Pint. 8 Gallonen geben ein Bushel, 64 ein Quarter.

In England sind zweierlei Gewichte nebeneinander gebräuchlich. Das Normalgewicht ist das Troypfund (Imperial Standard Troy Pound) = 373·243 Grammen. Der zwölfte Theil desselben soll eine Once, $^1/_{20}$ Once ein Pennywight, $^1/_{24}$ Pennyweight ein Grain sein, so dass 5760 Grains ein Troypfund und 480 Grains eine Troyonze geben. Neben dem Troygewicht ist das im gewöhnlichen Verkehre gebräuchlichere Avoir du poid-Pfund eingeführt, es entspricht 453·594 Grammen und hat 7000 Grains, es ist in 16 Unzen getheilt, die Unze enthält 437·5 Grains. In der englischen Pharmacopoe sind die Gewichtsmengen in Avoir du poid-Unzen, in der amerikanischen aber in Troy-Unzen angegeben.

Russisches Maasssystem.

93. Die Grundlage des russischen Längenmasses ist die Saschene, sie entspricht 2·13355 Meter oder 7 englischen Fuss und wird in drei Arschinen getheilt. Ein Werst (= 500 Saschenen) ist = 1066·775 Meter.

Das russische Pfund wiegt 409·27 Gramme. Die Einheit des Hohlmasses ist das Wedro = 12·289 Liter oder 30 russischen Pfund destillirten Wassers von $16{\cdot}5^0$ C.

Das alte Medicinalgewicht ist nunmehr fast allerorts ausser Gebrauch gesetzt. In seinem wahren Werthe war es nie sichergestellt. Das alte Nürnberger Gewicht beträgt 357·854, nach Eitelwein 357·567 Gramme. Es war durch den Handelsverkehr von Venedig, woselbst es sich aus dem Handelsverkehre der alten Welt erhalten zu haben scheint, nach Nürnberg gekommen und entsprach der alten aeginetischen Mine, deren Werth zu 364·031 Gramme angegeben wird. Dieselbe dürfte sich auch in dem alten französischen Medicinalgewichte zu 367·180 Gramm, in dem altholländischen zu 369·126 Grammen und in dem englichen Troygewichte erhalten haben.

94. Zur Ermittlung des absoluten Gewichtes der Körper dient die Wage. Mit derselben wird die Wirkung des abzuwägenden Körpers mit der bekannter Gewichtsstücke verglichen und die Menge der letzteren ermittelt, welche den gleichen Effect hervorbringt. Eine genaue Bestimmung dieser Wirkung erfordert, dass die Wage richtig und empfindlich sei. Sie wird dies durch eine zweckmässige Construction, welche sowohl den Gesetzen des Hebels als den Bewegungsbedingungen des Pendels genügen muss. Wage. Constructive Bedingungen

Bei der gewöhnlichen gleicharmigen Balkenwage, welche hier vor Allem in Betracht kommt, sind folgende Constructionsbedingungen zu erfüllen. Der Wagebalken muss auf beiden Seiten seines Stützpunktes symmetrisch geformt, von gleicher Länge und Masse, möglichst leicht, aber doch hinreichend fest sein, damit auch bei der grössten Belastung, die er zu tragen bestimmt ist, keine Verkürzung in Folge Biegung eintreten kann. Da eine Drehung des Wagebalkens nur dann eintreten kann, wenn das Moment des Uebergewichtes auf der einen Seite des Balkens grösser ist als die in der Drehungsachse stattfindende Reibung, so wird es für eine empfindliche Wage unerlässlich, die Reibung des Wagebalkens auf seinem Stützpunkt möglichst gering zu machen. Dies wird erreicht, wenn die scharfe Kante des dreiseitigen Prisma, mit welcher der Wagebalken auf der Unterlage ruht, von hartem Stahl, aber auch die Pfanne selbst so hart ist, dass die Kante des Prisma sich nicht in dieselbe einschneiden kann, also mindestens ebenfalls aus Stahl, besser noch aus einem härteren Körper, Bergkrystall, Carneol etc., besteht. a) des Wagebalkens;

Der Wagebalken muss sich in stabiler Gleichgewichtslage befinden, dessen Schwerpunkt und Drehungsachse in derselben Verticalebene liegen, aber jener unter dem Unterstützungspunkt fallen. Der Abstand beider Punkte soll jedoch klein sein. Die Annäherung des Schwerpunktes zum Stützpunkte, wodurch allerdings die Empfindlichkeit der Wage gesteigert werden kann, hat jedoch seine praktischen Grenzen. Es darf nicht übersehen werden, dass die Wage nicht blos ein Hebel, sondern auch ein Pendel ist und dass die Länge des Pendels und damit dessen Schwingungsdauer um so grösser wird, je näher der Schwerpunkt der Drehungsachse liegt. Man darf deshalb bei der Regulirung des Schwerpunktes (die bei analytitischen Wagen meistens durch eine am mittlerem oberen Theile des Wagebalkens gerade über der Drehungsachse aufgesetzte Schraubenspindel vermittelt wird, auf welcher ein oder auch zwei in Form von Schraubenmuttern befindliche Laufgewichte auf- oder niedergeschraubt werden können, wodurch im ersteren Falle der Schwerpunkt dem Unterstützungspunkt genähert, im letzteren entfernt wird) nicht zu weit gehen, indem man sonst eine so langsam schwingende Wage erhält, dass man mit dem Wägen kaum zu Ende kommt.

Man hat geglaubt, die Empfindlichkeit der Wage dadurch steigern zu können, dass man die Balkenarme verlängert. Damit gehen aber andere Vortheile verloren. Bei gleicher Festigkeit und Haltbarkeit lässt sich der Wagebalken nicht verlängern, wenn nicht auch seine Masse vergrössert wird. Nun aber wächst das Gewicht des Balkens bei gleicher Tragfähigkeit um Vieles schneller, als dessen Länge, so dass durch den vermehrten Druck die Reibung gesteigert und damit die Drehung des Balkens, von der ebenfalls die Empfindlichkeit abhängt, vermindert wird. Es ist geradezu der Wagebalken so kurz zu nehmen, als dies das Volum der zu wägenden Körper erlaubt, weil nur dadurch eine Vermehrung der Empfindlichkeit ohne Verlängerung des Pendels erreichbar ist.

Die an beiden Enden des Wagebalkens angebrachten Aufhängevorrichtungen für die Schalen müssen gleich schwer sein, beide in gleichem Abstande von dem Stützpunkte des Balkens sich befinden und auch mit diesem in gleicher Horizontalebene liegen, sie müssen den Schalen die grösste Beweglichkeit gestatten, so dass sie auch im belasteten Zustande bei allen Bewegungen des Balkens ihre senkrechte Stellung beibehalten und ihr Schwerpunkt stets in die Verticalebene der Aufhängepunkte fällt. Dies wird erreicht, wenn die Aufhängevorrichtungen nach demselben b) der Aufhängevorrichtungen;

Principe construirt sind, wie der Stützpunkt des Wagebalkens in der Pfanne. Da aber diese complicirtere Construction nur für die feinsten Wagen ausgeführt wird, so ist bei minder empfindlichen Wagen darauf zu sehen, dass die Stützpunkte für die Schalen ebenfalls aus Schneiden gebildet und die Ringe, mit welchen die Schalen aufgehängt werden, ebenfals aus Stahl gefertigt und in der inneren Krümmung, mit der sie in den Stützpunkt eingreifen, kantig zugeschärft seien.

Wichtig für die Richtigkeit der Wage ist es, dass die Drehungsachse des Wagebalkens und die Aufhängepunkte der Schalen auch untereinander eine parallele Stellung zeigen, weil jede Abweichung von der Parallelstellung eine Ungleichmässigkeit der Wage bedingt, die Constanz der Wägungen verloren geht.

c) der Zunge: Den Empfindlichkeitsgrad der Wage erkennt man aus der Grösse des Ausschlages, d. h. der Abweichung des Wagebalkens aus seiner Ruhelage durch ein in die Wagschale gebrachtes Uebergewicht. Um die Stellung des Wagebalkens beurtheilen und die Grösse des Ausschlagwinkels sicher messen zu können, ist genau in der Mitte des Wagebalkens ein bei genaueren Wagen nach abwärts gerichteter Zeiger — die Zunge — angebracht, der in eine feine Spitze verläuft und vor oder, der genaueren Ablesung wegen, besser über einen Gradbogen mit Millimetertheilung sich bewegt, der am Träger der Wage befestigt ist. Je länger dieser Zeiger ist, desto deutlicher lässt sich jede Abweichung desselben aus der Ruhelage erkennen. Er muss bei der unbelasteten Wage auf den mittelsten Theilstrich einstehen und nach beiden Seiten gleich weit schwingen. Die Wage kann als empfindlich bezeichnet werden, wenn die kleinsten, beim Abwägen benützten Gewichtstheile, als Uebergewicht auf eine Schale gelegt, einen deutlichen Ausschlag bewirken. Bei den feinsten chemischen Wagen soll selbst durch ein Zehntelmilligramm noch ein deutlich wahrnehmbarer Ausschlag sich einstellen.

d) Arretirung. Zur Schonung der Schneiden am Wagebalken und zur bequemeren Handhabung der Wage muss eine Vorrichtung vorhanden sein, durch welche der Wagebalken in der Ruhe und während der Vornahme der Schalenbelastung, von seiner Unterlage abgehoben, arretirt wird. Bei feineren Wagen ist auch eine Schalenarretirung vorhanden.

Die zum Aufhängen der Schalen dienenden Schneiden an den Enden des Wagebalkens müssen zu dessen Längsrichtung rechtwinklig stehen und mit der Schneide des Wagebalkens genau parallel laufen, mit ihr in derselben Ebene liegen und von ihr gleich weit entfernt sein. Zur Regulirung und Justirung der Wage sind gewöhnlich auch an den beiden Schneiden Correctionsschrauben angebracht, welche erlauben, diese mit der Schneide des Wagebalkens parallel zu stellen, die eine derselben zu heben oder zu senken, um alle drei Schneiden in eine Ebene zu bringen, auch die Entfernung der Schneiden zu berichtigen. Uebrigens ist das genaue Richten der äusseren Stahlschneiden eine höchst schwierige Arbeit, die dem Mechaniker überlassen bleiben soll.

Aufstellung der Wage. 95. Das Gestell der Wage muss eine unveränderliche Lage gegen die Verticale haben. Das Brett, worauf die Wage steht, muss mit Stellschrauben versehen sein, um ihren Fuss zugleich mit dem daran hängenden Senkel senkrecht und dadurch die Ebene der drei Schneiden wagrecht stellen zu können.

Zum Schutze der Wage gegen Rost und hygroskopische Einflüsse befindet sich die Wage in einem Glaskasten, dessen Thüren einen ruhigen Gang haben müssen und in dem ein Gefäss mit Wasser anziehenden Substanzen, geschmolzenes Chlorcalcium, oder ein ausgeglühtes Gemenge von Pottasche und Aetzkalk eingestellt wird. Die Wage muss auf einer vor den Erschütterungen des Fussbodens geschützten Unterlage stehen, vor der strahlenden Wärme eines Ofens, ebenso auch vor dem directen Sonnenlichte geschützt sein, um sie vor Ungleichheiten der Erwärmung zu bewahren.

Prüfung der Wage. 96. Der Benützung der Wage muss die Prüfung derselben auf ihre Richtigkeit und Empfindlichkeit vorausgehen.

Zu dem Ende ist vor Allem darauf zu sehen, dass die Wage richtig aufgestellt sei, der Wagebalken eine vollkommen horizontale Stellung habe. Wäre diese nach Stellung des am Wagestativ angebrachten Senkels oder nach der Einstellung der Wasserwage nicht vorhanden, so ist sie mittelst der am Wagekasten befindlichen Fussschrauben herzustellen.

Nach Auslösung der Arretirung und durch Auflegen kleiner Gewichtsstücke überzeugt man sich, ob sich die Wage in stabiler oder labiler Gleichgewichtslage befindet. Wäre letzteres der Fall, so würde die Wage bei gleicher Belastung in jeder Lage stehen bleiben und bei jeder Ungleichheit der Schalenbelastung ganz umschlagen. Durch das in der Mitte des Wagebalkens über dessen Stützpunkt befindliche Laufgewicht wird diesem Uebelstande abgeholfen, indem beim Herabschrauben des Gewichtes der Schwerpunkt unter den Aufhängepunkt verlegt, die stabile Gleichgewichtslage hergestellt wird. Hiebei ist darauf zu sehen, dass die Empfindlichkeit nicht zu sehr gesteigert werde, da mit derselben die Schwingungsdauer wächst, Unregelmässigkeiten der Einstellung und ein grösserer Zeitverlust beim Wägen veranlasst wird. Es empfiehlt sich, das Laufgewicht so zu stellen, dass bei gewöhnlicher Form der Wage die einzelne Schwingungsdauer zwischen 10 und 15, bei kurzarmigen Wagen zwischen 6 und 10 Secunden beträgt und der Zeiger einen Ausschlag von 8—12 Scalentheilen gibt. Ist die Lage des Schwerpunktes für die passende Schwingungsdauer hergestellt, so ist darauf zu sehen, dass der Zeiger der unbelasteten Wage auf den Nullpunkt (den mittelsten Theilstrich) der Scala einsteht, beziehungsweise nach beiden Seiten gleich weit schwingt. Zu dem Zwecke ist am Ende des Wagebalkens eine Schraubenspindel angebracht, an welcher eine Scheibe drehbar ist, durch die bis auf den Bruchtheil eines Theilstriches die genaue Einstellung erreichbar wird. Die letzte Regulirung lässt sich mit den Fussschrauben der Wage ausführen, wobei man die eine um gleich viel verkürzt, wie man die andere verlängert.

Weitere Erfordernisse, welchen eine gute Wage genügen muss, sind folgende. Wiederholt arretirt und ausgelöst, muss die Wage immer wieder eine unveränderte Einstellung annehmen. Bei gehobener Arretirung soll der Zeiger gerade über dem Nullpunkt der Scala stehen und bei dem Senken sollen die beiden Zapfen, auf welchen der arretirte Balken ruht, diesen gleichzeitig loslassen. Die Schwingungsweite darf bei der frei schwingenden Wage nur langsam abnehmen. Diese Eigenschaften müssen auch dann noch vorhanden sein, wenn die Wage mit dem grössten Gewichte belastet ist, welches bei ihrem Gebrauche vorkommt.

Die Einstellung der Wage muss dieselbe bleiben, wenn die (nicht zu kleinen) Gewichte, die sich im Gleichgewichte halten, untereinander vertauscht werden. Die Wirksamkeit eines aufgelegten Gewichtes muss dieselbe sein, auf welcher Stelle der Wageschale es sich auch befindet.

Empfindlichkeit und Constanz der Wägung.

97. Vor dem Gebrauche einer analytischen Wage muss man sich überzeugen, inwieweit die Wage bei gleichbleibender Belastung übereinstimmende Wägungen gibt und bis zu welcher Belastung die Empfindlichkeit der Wage für ein Milligramm Mehrbelastung dieselbe bleibt, also der durch ein Milligramm bewirkte Ausschlag unabhängig von der Belastung der Wageschalen ist.

Die Constanz der Wägungen ist derart zu ermitteln, dass man vorerst die unbelastete Wage einspielen lässt, um sich zu überzeugen, welchen Ausschlag die Zunge gibt und dass sie einen verticalen Stand einnimmt. Hierauf bringt man auf die beiden Wageschalen gleiche Gewichte, etwa 10 Gramm, und notirt den Stand der Zunge, arretirt die Wage und wiederholt sodann die Wägung zwei- bis dreimal, wobei man den Gewichten auf den Wageschalen durch Verrücken eine andere Lage gibt und notirt den jedesmaligen Ausschlag. Derselbe sollte, strenge genommen, dem entsprechen, welchen man bei der unbelasteten Wage beobachtete. Geringe Abweichungen sind indess kaum zu vermeiden, und es ist daher nur zu ermitteln, ob sie eine zu vernachlässigende Grösse sind. Man zieht daher aus den gemachten Beobachtungen das Mittel und notirt die Differenzen, welche die einzelnen Be-

obachtungen vom Mittel ergeben. In einer zweiten Versuchsreihe, wobei eine Wageschale durch ein kleines Uebergewicht von einem Milligramm mehr belastet wird, ermittelt man wieder die Zungenstände, die bei den wiederholten Wägungen beobachtet werden, und zieht daraus das Mittel. Aus beiden Versuchsreihen ergibt sich durch Addition der Mittelwerthe der Ausschlag für ein Milligramm, wornach sich der verhältnissmässige Wägungsfehler für die grösste Differenz, welche bei den Einzelwägungen beobachtet wurde, berechnen lässt. Gesetzt, es wäre bei der ersten Versuchsreihe bei gleicher Belastung der Wageschalen mit Gewichtsstücken von 10 Grammen vier aufeinanderfolgende Wägungen vorgenommen worden; der Stand der Zunge habe im Mittel 2·2 Scalentheile ergeben und die grösste Differenz vom Mittel bei den Einzelwägungen sei um 0·34 abgewichen. Bei der zweiten Versuchsreihe dagegen, wobei zur Belastung von 10 Gramm der eine Wagebalken um ein Milligramm mehr belastet wurde, habe das Mittel von vier Wägungen auf der anderen Seite der Scala einen Ausschlag von 4·3 Scalentheilen ergeben und die grösste Abweichung vom Mittel habe 0·26 betragen. Es stellt sich aus diesen beiden Versuchsreihen sonach der Ausschlag für ein Milligramm gleich 6·5 Scalentheilen, woraus sich für die grösste beobachtete Differenz ein Wägungsfehler von 0·05 Milligrammen ergibt ($6 \cdot 5 : 1 = 0 \cdot 34 : x = 0 \cdot 05$). Es gibt also die so geprüfte Wage bei einer Belastung von 10 Grammen bis auf 0·05 Milligramme eine sichere Wägung.

Gibt eine Wage keine innerhalb so enger Grenzen constanten Wägungen, so kann der Grund ein verschiedener sein. Er liegt entweder darin, dass die Schneiden, an welchen die Wageschalen hängen, der Schneide des Wagebalkens nicht genau parallel sind, oder darin, dass beim Arretiren und Auslösen entweder sich der Wagebalken anders auf seine Unterlage aufstellt, oder dass die Wageschalen sich an anderen Stellen der Schneiden anhängen, oder darin, dass die Schalen um ihre Anhängepunkte nicht hinreichend beweglich oder die Schneiden nicht hinreichend scharf sind. Auch ungleiche Erwärmungen der beiden Arme des Wagebalkens während der Wägungen können die Ursache zu abweichenden Befunden werden, weshalb auch auf diesen Umstand geachtet werden muss.

Empfindlichkeitsgrenze. 98. Die Grenze der Empfindlichkeit der Wage für verschiedene Belastungen ergibt sich aus dem Ausschlage, welchen 1 Milligramm Uebergewicht bewirkt. Die Tragfähigkeit der Wage reicht bis zu der Belastung, bei welcher der Zeigerausschlag noch derselbe bleibt, wie er bei unbelasteter Wage ist, wenn auf den einen Wagearm ein Milligramm Uebergewicht gelegt wird. Beträgt derselbe z. B. 10 Scalentheile und bleibt er bei einer Belastung bis zu 10 Grammen ebenso gross, wird er aber darüber hinaus wesentlich kleiner, so dass der Ausschlag bei der Belastung jeder Schale mit 20 Grammen nur mehr 6 und bei 50 Grammen nur mehr 2·6 Scalentheile beträgt, so ist damit angedeutet, dass bei diesen Mehrbelastungen schon merkliche Biegungen eintreten, durch welche die Aufhängepunkte der Schalen nicht mehr mit dem Stützpunkt des Wagebalkens in derselben geraden Linie zu liegen kommen. Insoweit diese Biegungen des Wagebalkens noch innerhalb der Grenzen der Elasticität liegen, schadet eine kurz dauernde Belastung mit diesen Gewichten der Wage nicht, aber damit wird angedeutet, dass die Wage nicht regelmässig bis 20 Gramm belastet werden darf.

Vorgang beim Wägen. 99. Das Wägen. Gewöhnlich pflegt man die Gewichtsbestimmung derart vorzunehmen, dass man in die eine Schale den zu wägenden Körper, in die andere Gewichte legt, bis die Excursionen des Zeigers nach rechts und links vom Nullpunkte gleich gross sind, also wirkliches Gleichgewicht besteht. Dieses Verfahren ist nicht ohne Mängel. Es setzt voraus, dass bei unbelasteter Wage der Zeiger genau auf dem mittelsten Theilstrich steht, und verlangt, wegen der unvermeidlichen Wandelbarkeit des Nullpunktes, ein oft wiederholtes Einstellen der Wage, dabei soll eine genaue Messung überhaupt nicht auf das sehr zeitraubende Probiren, ob zwei Grössen gleich sind, gestützt werden, weil die Gleichheit überhaupt nur näherungs-

weise erreichbar ist, vielmehr ist zu ermitteln, um wie viel sie verschieden sind. Diesen Einwänden entgeht das nachstehende Verfahren.

Man bestimmt zunächst den Nullpunkt, worunter der Punkt zu verstehen ist, auf welchem der Zeiger der unbelasteten Wage einsteht, aus einigen Umkehrpunkten des schwingenden Zeigers. Für mässige Genauigkeit genügt es, zwei aufeinanderfolgende Umkehrpunkte zu beobachten und aus ihnen das arithmetische Mittel zu nehmen, dieses gilt als Nullpunkt. Bei grösserer Genauigkeit und mit Rücksicht darauf, dass die Schwingungen allmälig kleiner werden, beobachte man mehrere Umkehrungspunkte auf beiden Seiten, wobei zur Vereinfachung der Reductionen die Schwingung nach derselben Seite den Anfang und den Schluss der Beobachtung bilde, d. h. man beobachte eine ungleiche Zahl der Schwingungen; fünf oder sieben genügen. Aus der ungeraden und aus der geraden Zahl der Beobachtungen, also aus den drei Umkehrpunkten an der einen und aus den zweien der andern Seite der Scala, wird das arithmetische Mittel und aus den dabei erhaltenen Zahlen wieder das Mittel genommen, dieses gibt den gesuchten Nullpunkt. Hätten z. B. die drei auf der einen Seite beobachteten Schwingungen die Zeigerausschläge 10·4, 10·3 und 10·3 Scalentheile erreicht, während bei den zwei Schwingungen auf der anderen Seite die Ausschläge 9·1 und 9·2 ergaben, so beziffert sich das arithmetische Mittel aus den drei Ausschlägen zu $31 : 3 = 10 \cdot 33$ und das aus den zwei Ausschlägen zu $18 \cdot 3 : 2 = 9 \cdot 15$ und es ergibt sich aus dem Mittel dieser beiden Zahlen $\left(10 \cdot 33 + 9 \cdot 15 = \frac{19 \cdot 48}{2}\right)$ der Nullpunkt 9·74.

Hierauf wird die Gewichtsbestimmung derart ausgeführt, dass man einerseits den Körper, anderseits durch fortgesetztes Einschliessen in immer engere Grenzen eine solche Zahl von Gewichtsstücken auf die Wage bringt, dass die Einstellung vom Nullpunkt nur um einige Scalentheile verschieden ist. Nun beobachtet man wieder wie bei Auffindung des Nullpunktes eine Reihe von Schwingungen und zieht aus den notirten Umkehrpunkten (Scalentheilen) das Mittel. Hierauf werden, je nachdem die aufgelegten Gewichte etwas zu schwer oder zu leicht waren, so viele kleinste Gewichte (Milligramme) weggenommen oder zugelegt, damit die Einstellung des Zeigers auf die andere Seite fällt und wird wieder eine Reihe von Schwingungen beobachtet.

Das gesuchte Gewicht (p_0), d. h. die Anzahl Gewichtsstücke, die man auflegen müsste, damit die belastete Wage auf den Nullpunkt zeigt, wird aus der Formel $p_0 = p + (P - p) \frac{e_0 - e}{E - e}$ berechnet. In dieser Formel bedeutet e_0 den Nullpunkt, p das bei der ersten Beobachtungsreihe aufgelegte Gewicht und e die aus den Einzelbeobachtungen berechnete mittlere Einstellung, P das bei der zweiten Beobachtungsreihe aufgelegte Gewicht und E die berechnete mittlere Einstellung.

Beispiel. Als Nullpunkt wurde gefunden 9·74. Die erste Belastung war 3·036 Gramme. Die drei beobachteten Schwingungen auf der einen Seite erreichten die Scalenpunkte 7·9, 7·8, 7·8, Mittel = 7·83. Die zwei Schwingungen auf der anderen Seite ergaben die Ausschläge 10·3 und 10·2, Mittel 10·25. Die aus beiden Mitteln berechnete Einstellung ist 9·04.

Bei der zweiten Beobachtungsreihe war die Belastung 3·037 Gramm, die drei beobachteten Ausschläge waren 9·5, 9·4, 9·3, Mittel 9·4, die zwei Ausschläge auf der anderen Seite waren 10·5, 10·5, Mittel 10·5. Aus beiden Mitteln ergibt sich die Einstellung 9·95.

Es ist also $p_0 = 3 \cdot 036 + \frac{0 \cdot 74}{0 \cdot 91} = 3 \cdot 03677$ Gramm. Es war also die anfängliche Belastung 3·036 um 0·00077 Gramm zu gering.

100. Um die Ungleichmässigkeit der Wage zu eliminiren, kann man bei den Wägungen auf zweierlei Art verfahren. Man führt *a)* eine Doppelwägung aus, bei welcher man den Körper einmal auf die rechte, das andere Mal auf die linke Schale legt und durch Gewichtsstücke auf der anderen Schale das Gleichgewicht herstellt, wobei die oben erörterte Wägung durch Beobachtung der

Correctur bei Ungleicharmigkeit der Wagebalken.

Schwingungen weiter in Anwendung kommt. Das gesuchte Gewicht ist das mathematische Mittel der beiden Wägungsergebnisse. *b*) Man wendet die Tarirmethode an, indem der Körper auf einer Schale durch irgend eine Belastung der anderen Schale aequilibrirt wird, alsdann entfernt man den Körper und ersetzt ihn durch Gewichtsstücke bis zur gleichen Einstellung der Wage. Selbstverständlich werden auch hiebei die genauesten Resultate durch Anwendung der Schwingungsbeobachtungen erhalten.

Reduction der Wägung auf den leeren Raum.

101. Bei den gewöhnlichen Wägungen lässt man das gefundene Gewicht als das wirkliche gelten. Es darf jedoch nicht übersehen werden, dass die Wägung in der Luft erfolgt und dass demnach sowohl der auf einer Wageschale befindliche Körper als auch die in die andere Schale gelegten Gewichte Luft verdrängen, sonach nach dem archimedischen Lehrsatze, demzufolge ein Körper, der in einen anderen, flüssigen oder gasförmigen, eintaucht, soviel an seinem Gewichte verliert, als das verdrängte Volum Luft oder Flüssigkeit beträgt, leichter erscheinen. Soll also das durch Wägung in der Luft ermittelte scheinbare Gewicht eines Körpers auf das wirkliche gebracht werden, so muss man dasselbe auf den leeren Raum reduciren.

Diese Reduction lässt sich nach der Formel berechnen $P = p + V \cdot S$. in welcher P das wirkliche, p das scheinbare Gewicht des Körpers, V dessen Volum, und S das Gewicht von 1 Cubikcentimeter Luft von der eben herrschenden Dichtigkeit bedeutet.

Das Volum des gewogenen Körpers lässt sich aus der Formel finden $V = \frac{P}{S}$, worin P das absolute, S das specifische Gewicht bedeutet.

Würden z. B. bei 0° und 760 Millimeter Druck je ein Gramm Platin (sp. G. = 21·5), Quecksilber (sp. G. = 13·6), Messing (sp. G. = 8·4), Glas (sp. G. = 2·5), Schwefelsäure (sp. G. = 1·84), Wasser (sp. G. = 1) und Alkohol (sp. G. = 0·795) abgewogen, so berechnet sich, da unter den gegebenen Umständen 1 Cubikcentimeter Luft 0·00129 Gramm wiegt, das corrigirte Gewicht für:

		Das Volum von 1 Gramm entspricht Cub.-Ctm.
1 Gramm Platin	$= 1 + (\frac{1}{21\cdot5} \times 0\cdot00129) = 1\cdot000059$	0·0465
1 „ Quecksilber . .	$= 1 + (\frac{1}{13\cdot6} \times 0\cdot00129) = 1\cdot000095$	0·0736
1 „ Messing	$= 1 + (\frac{1}{8\cdot4} \times 0\cdot00129) = 1\cdot000153$	0·119
1 „ Glas	$= 1 + (\frac{1}{2\cdot5} \times 0\cdot00129) = 1\cdot000520$	0·400
1 „ Schwefelsäure	$= 1 + (\frac{1}{1\cdot84} \times 0\cdot00129) = 1\cdot00070$	0·543
1 „ Wasser	$= 1 + (\frac{1}{1} \times 0\cdot00129) = 1\cdot00129$	1·000
1 „ Alkohol	$= 1 + (\frac{1}{0\cdot795} \times 0\cdot00129) = 1\cdot00162$	1·257

Wie die gewählten Beispiele zeigen, macht sich der durch Vernachlässigung des verdrängten Luftvolums verursachte Wägungsfehler in dem Grade mehr geltend, als die Substanzen eine geringere Dichte haben. Während er bei Platin erst in der fünften Decimale zum Vorschein kommt, wird derselbe schon in der dritten bei Wasser und bei Alkohol in der zweiten Decimale bemerkbar, und überschreitet die Grenzen der mit einer guten Wage erreichbaren Genauigkeit, weshalb bei genaueren analytischen Bestimmungen die Correctur nicht unterlassen werden darf.

Berücksichtigung des Druckes und der Temperatur.

102. Das Gewicht des von einem zu wägenden Körper verdrängten Volumens Luft ist keine constante Grösse. Es wird beeinflusst von der zeitweiligen Temperatur, vom Drucke, vom Feuchtigkeitsgrade und vom Kohlensäuregehalte der Luft. Von diesen Factoren übt den erheblicheren Einfluss auf das Endresultat die Temperatur. So z. B. würde 1 Gramm Schwefelsäure bei 10° und

760 Millimeter Druck an der Luft gewogen als corrigirtes Gewicht 1·00067, bei 20° 1·00063 und bei 25° 1·00064 ergeben. Die Abweichungen erscheinen in der 4. Decimale, erreichen aber nur die Werthe von 0·03, 0·05 und 0·06 Milligramme. Da die Wägungen wohl am häufigsten bei Temperaturen innerhalb + 10° und 25° ausgeführt werden, so genügt es den Berechungen als mittleren Werth für das specifische Gewicht der Luft 0·0012 zu Grunde zu legen. Einen noch geringeren Einfluss auf die Berichtigung üben die Schwankungen des Barometerstandes; der Feuchtigkeitsgehalt der Luft kommt noch weniger in Betracht, da die Luft im Wagekasten durch die eingestellten Absorptionsmittel (Schwefelsäure, Aetzkalk u. dgl.) ohnehin trocken gehalten wird, der Einfluss eines etwaigen höheren Kohlensäuregehaltes sowie der Höhen oder der geographischen Breite, unter welchen die Wägung geschieht, ist zu klein, als dass er bei dem gegenwärtigen Zustande der chemischen Apparate in Betracht zu nehmen wäre. Gewöhnlich wird die Correction nur auf den gewogenen Körper beschränkt, der Gewichtsverlust der Gewichtsstücke vernachlässigt. Wie pag. 44 angeführt, sind die Grössen der Gewichte des metrischen Systemes auf den leeren Raum bezogen. Die durch Druck und Temperaturschwankungen verursachten Aenderungen in der Dichtigkeit der Luft bewirken bei Messinggewichten einen Fehler, welcher den Betrag von $\frac{1}{100.000}$ des Gesammtgewichtes nur in extremen Fällen erreicht.

103. Beim Gebrauche der Wagen sind nebst den bereits angeführten Erfordernissen noch nachstehende zu berücksichtigen. Vorsichten beim Gebrauche der Wagen.

Die Wage muss in einem trockenen, grelleren Temperaturschwankungen nicht ausgesetztem Raume so aufgestellt sein, dass sie durch die Erschütterung des Fussbodens nicht in Unruhe gebracht werde, dass sie vor der strahlenden Wärme eines Ofens oder einer Lampe, sowie vor den directen Sonnenstrahlen geschützt sei, dass Staub und Dämpfe sowie Luftströmungen abgehalten werden. Vor dem Beginne des Wägens hat man sich zu überzeugen, ob alle Theile der Wage insbesondere Wagebalken und Schalen staubfrei sind, und ob der Zeiger sich auf den Nullpunkt einstelle und die Excursionen desselben auf beiden Seiten der Skala gleich sind.

Das Auflegen und die Wegnahme von Gegenständen oder Gewichten darf nur bei arretirter Wage geschehen, desgleichen das Auflegen des Centigrammhäkchens, sowie dessen Verschiebung auf dem Wagebalken, wenn nicht etwa besondere Vorrichtungen vorhanden sind, die ohne erhebliche Beunruhigung desselben die Vornahme dieser Operation gestatten.

Die Theile der Wage dürfen nicht mit schweissenden Fingern berührt und auf die Wageschalen keine feuchten oder gar verunreinigten Gegenstände gebracht werden. Die zu wägenden Substanzen oder Gefässe, Apparate dürfen nicht heiss sein. Abgesehen davon, dass sie Luftströmungen, die ein genaues Wägen unmöglich machen, verursachen, verdichten sie beim Erkalten an ihrer Oberfläche Feuchtigkeit und Luft und werden dadurch schwerer. Substanzen, die höheren Temperaturen ausgesetzt waren, müssen vorerst unter einer Glasglocke oder im Exsiccator neben einer wasseranziehenden Substanz zum Abkühlen hingestellt und dürfen, erst wenn sie die Temperatur des Wagezimmers angenommen haben, auf die Wage gebracht werden. Wasser anziehende Substanzen sollen in dicht schliessender Hülle, etwa in zwei mit ihren Rändern auf einander geschliffenen Uhrgläsern, die durch eine Klammer zusammengehalten sind, oder in gut verstopften Glasröhrchen gewogen werden. Als Unterlagen dürfen keine Substanzen benützt werden, die hygroskopisch sind, daher ihr Gewicht leicht ändern.

Während der Beobachtung der Schwingungen des Zeigers soll der Wagekasten geschlossen sein, das Auflegen und Wegnehmen der Gewichte darf nicht mit den Fingern, sondern muss mittelst einer Pinzette geschehen, dabei ist eine systematische Ordnung einzuhalten, indem man mit dem grösseren Gewichte beginnt und durch Herabgehen auf die nächst niederen die Grenze sucht. Durch ein willkürliches Herumtappen in allen Abtheilungen des Gewichtseinsatzes kommt man nicht schneller zum Ziele und setzt den Gewichten wie der Wage hart zu. Ist man bis zu dem kleinsten

nur mehr durch das Centigrammhäkchen ausgleichbaren Gewichtsdifferenz angelangt, so ist es, wie bereits im Vorhergehenden angegeben, zweckmässiger die Häkchenverschiebung nicht so weit zu treiben, bis der Zeiger nach beiden Seiten vom Nullpunkte der Skala gleich weite Schwingungen macht, sondern aus dem Mittel der beobachteten Schwingungsweiten das zur Einstellung des Zeigers auf dem Nullpunkte erforderliche kleinste Gewicht zu berechnen.

Gewichtseinsätze.

104. Zum richtigen Wägen gehören auch richtige Gewichte. Die Gewichte, welche für feine analytische Wagen von den Mechanikern geliefert werden, sind in ihren Unterabtheilungen untereinander meistens richtig, erweisen sich jedoch beim Vergleiche mit einem Normalgewichte nicht immer in voller Uebereinstimmung. Der Grund dieser Abweichungen liegt darin, dass der Mechaniker nach einem für richtig gehaltenem Normalgewicht fortarbeitet, dasselbe aber mit einem richtigen Normalgewichte zu vergleichen nicht Anlass nimmt und daher die erforderliche Correctur an seinem unterlässt. Diese Abweichungen sind selbst für wissenschaftliche Untersuchungen bedeutungslos, so lange eben nur Gewichtsmengen untereinander verglichen werden, und nicht aus den Gewichten Volume zu berechnen sind.

Deren Prüfung.

Dagegen ist es eine unerlässliche Bedingung, die Bestandtheile eines Gewichtseinsatzes zu prüfen, ob sie untereinander sich in Uebereinstimmung befinden, die Gewichtseinheit also in richtigem Verhältnisse sowohl zu ihrem Vielfachen als auch zu ihren Bruchtheilen steht.

Diese Prüfung der Gewichte wird in folgender Art ausgeführt.

Man legt in die eine Schale der zuvor ins Gleichgewicht gestellten Wage das grösste Gewicht des Einsatzes, auf die andere Schale alle Theilgewichte, die zusammengenommen jenem gleich sind und bemerkt ob die Wage einsteht, d. h. ob der Zeiger in der Stellung ist, welche er bei unbelasteter Wage einnimmt, ob die Excursionen desselben nach beiden Seiten gleich gross sind und ob das kleinste auf den einen Wagebalken gebrachte Uebergewicht sogleich in den Excursionen des Zeigers sich bemerkbar macht. Ist dies ermittelt, so wird die Schalenbelastung gewechselt und so zugleich geprüft, ob sich die Wage gleicharmig erhalten habe, ist dies der Fall, so muss der Ausschlag wieder derselbe sein.

Hierauf vergleicht man durch Doppelwägung das nächst niedrige Gewichtsstück mit den ihm gleichen Theilgewichten und setzt dies Verfahren mit jedem folgenden Theilgewichte fort, bis man zu dem kleinsten gelangt ist.

Sollen die Gewichte zulässig sein, so muss sich bei dieser Vergleichung zwischen dem 20 Grammstück und den beiden 10 Grammstücken und so fort zwischen diesen untereinander und dem Fünfgrammstück die volle Uebereinstimmung ergeben, wenn die Ungleicharmigkeit der Wage, die bei der höheren Belastung sich geltend macht, berücksichtigt wird. Bei den grösseren Gewichtsstücken bis zu 50 Grammen darf die Differenz höchstens $\frac{1}{10}$ Milligramm betragen.

Apotheker-wagen und Gewichte.

105. Für den Arzneiverkehr in den Apotheken sind die durch die Mass- und Gewichtsordnung gesetzlich vorgeschriebenen Präcisionswagen und Gewichte bestimmt, sie unterliegen der Aichung, müssen mit dem Aichstempel und der Jahreszahl der geschehenen Aichung versehen und überdiess durch den sechsstrahligen Stern als Präcisionsinstrumente gekennzeichnet sein. Als stempelfähig ist noch eine Präcisionswage anzusehen, wenn der Fehler der Richtigkeit höchstens die Grenze der für sie geforderten Empfindlichkeit erreicht und die Wage im Zustande der grössten zulässigen Belastung noch einen deutlichen Ausschlag gibt mit einer Gewichtszulage, die nicht mehr betragen darf, als bei Präcisionswagen von der grössten einseitigen Tragfähigkeit von:

5 Kilogramm und darüber.......	$\frac{1}{100000}$	im Verhältniss zur einseitigen Belastung
250 Gramm bis unter 5 Kilogramm.	$\frac{1}{50000}$	„ „ „ „ „
20 Gramm bis unter 250 Gramm..	$\frac{1}{10000}$	„ „ „ „ „

Die Präcisionsgewichte sind gleichfalls durch einen Stern, der an ihrer oberen Fläche aufgedruckt ist, gekennzeichnet und werden als solche durch Stempelung be-

glaubigt, wenn jedes Gewichtsstück höchstens um die nachstehend angegebene Grösse vom Aichnormale abweicht:

Grösse des Gewichtstückes	zulässige Abweichung	Gewichtsstück	zulässige Abweichung
20 Kilogramm	1500 Milligramm	20 Gramm	10 Milligramm
10 „	900 „	10 „	8 „
5 „	450 „	5 „	5 „
2 „	225 „	2 „	3 „
1 „	150 „	1 „	2 „
500 Gramm	90 „	50 Centigramm	1 „
200 „	40 „	20 „	1 „
100 „	25 „	10 „	1 „
50 „	20 „		

Die Stücke von 5 Centigramm bis ein Milligramm sind einzeln möglichst genau herzustellen und ist für je 4 Stück zusammen, welche die nächst höher stehende Einheit bilden, eine Abweichung bis zu $\frac{1}{100}$ der Sollschwere dieser Einheit gestattet.

An jeder Wage soll die grösste Belastung, für welche sie bestimmt ist, ersichtlich gemacht sein, diese Bezeichnung darf nur bei Wagen unterbleiben, deren grösste einseitige Tragkraft kleiner ist als 500 Gramm.

Die Anforderungen an die Empfindlichkeit der Präcisionswagen kleinerer Tragfähigkeit sind nicht so weitgehend, dass damit auch für die in neuester Zeit häufig vorkommenden Dispensationen von schon in sehr geringen Gaben höchst wirksamen Arzneimitteln die genaue Dosirung gesichert wäre. Die Maximaldosentabelle der Pharmacopoe enthält mehrere Arzneikörper, deren grösste Tagesgabe nur wenige Centigramme, ja nur wenige Milligramme beträgt, für deren genaue Abwägung die üblichen kleinen Handwagen die erwünschte Sicherheit nicht bieten. Hiezu sind auf einem Stativ ruhende Wagen, die bei einer Belastung von 10 Gramm für ein Milligramm Mehrbelastung einen Zeigerausschlag von 2—3 Millimeter geben, erforderlich. Da die abzuwägenden Substanzen nicht direct auf die Wageschalen gebracht werden dürfen, so sind zu deren Aufnahme kleine Schälchen aus Horn oder dünnem Glase zu diesem Zwecke zu verwenden, auf welchen zweckmässig die Substanz, zu deren Aufnahme sie dienen sollen, namhaft gemacht wird.

Specifisches Gewicht.

106. Die Wage lässt uns erkennen, dass die Masse gleich grosser Volume der verschiedenen Körper sehr verschieden ist. Um für diese Verhältnisse bei allen Körpern einen vergleichbaren Ausdruck zu gewinnen, vergleicht man das Verhältniss der Masse eines Körpers mit der Masse eines gleichen Volumens Wasser von 4⁰ und nennt dieses Verhältniss das specifische Gewicht oder die Dichtigkeit des Körpers. Statt der Massenverhältnisse kann auch das Verhältniss der Gewichte im leeren Raume gesetzt werden. Misst man nach dem Meter- und Grammsystem, bei welchem Milligramm und Millimeter, Gramm und Centimeter, Kilogramm und Decimeter präcis zusammengehören, so kann man das specifische Gewicht auch als das Verhältniss des Gewichtes zum Volum oder, homogene Körper vorausgesetzt, als Gewicht der Volumeinheit bezeichnen. Begriffsbestimmung.

107. Das Wasser von 4^0 wird bei festen und tropfbaren Körpern als Vergleichseinheit benützt. Für Gase wird nicht Wasser, sondern trockene atmosphärische Luft, wenn nicht anders bemerkt, im Zustande von 0^0 und 760 Millimeter Quecksilberdruck als Vergleichseinheit angenommen. Vergleichseinheit.

108. Wie schon im Früheren erwähnt (pag. 3) dehnen sich die Körper je nach der Temperatur, die sie besitzen, verschieden aus, sie ändern Einfluss der Temperatur.

mit ihrem Wärmezustand ihr Volum und sonach ihre Dichtigkeit. Es ist daher bei Ermittlung des specifischen Gewichtes der Körper die Temperatur zu berücksichtigen, bei der die Bestimmung vorgenommen wird.

Bei Gasen genügt es, dass dieselben bei ihrer Vergleichung dieselbe Temperatur besitzen, denn sie haben die Eigenschaft gemein, so verschieden auch ihre Natur und Zusammensetzung sein mag, bei gleichen Temperaturen gleich stark sich auszudehnen, ihre relativen Dichten sind also dieselben, ob man sie bei 0^0 oder bei 100^0 ermittelt haben mag.

Anders ist das Verhalten der festen und flüssigen Körper. Diese werden durch die Wärme nicht in gleichem Masse ausgedehnt und selbst ein und derselbe Körper zeigt innerhalb verschiedener Temperaturgrenzen eine verschiedene Ausdehnung, weshalb auch die specifischen Gewichte fester und tropfbarer Körper nur für die Temperatur richtig sind, bei der sie bestimmt wurden.

Da bei dem metrischen Gewichtssystem zwischen der Einheit des Volums und des Gewichtes die engste Beziehung besteht, so bietet dasselbe den Vortheil, dass das specifische Gewicht zugleich das absolute Gewicht der Masseinheiten ausdrückt, dass man also das absolute Gewicht (P) einer nach Cubikcentimeter abgemessenen Menge Flüssigkeit leicht nach der Formel $P = S \times Vn$ berechnen kann, in welcher S das specifische Gewicht und Vn die Anzahl der Cubikcentimeter der abgemessenen Flüssigkeiten bezeichnet.

109. Bei Bestimmung des specifischen Gewichtes der Körper bringt man, da die Herstellung gleicher Volume verschiedener Körper häufig sehr schwierig und umständlich ist, vorwiegend zwei Lehrsätze der Hydrostatik in Anwendung. Der erste, nach seinem Entdecker der archimedische Fundamentalsatz benannt, lautet: jeder in einer Flüssigkeit untergetauchte Körper verliert so viel an seinem Gewichte, als das von ihm verdrängte Flüssigkeitsvolum wiegt. Der zweite Lehrsatz sagt aus: jeder schwimmende Körper taucht so tief in eine Flüssigkeit ein, bis das dadurch verdrängte Flüssigkeitsvolum so schwer wiegt als der schwimmende Körper.

Nach dem ersten Lehrsatze ist es möglich das Gewicht gleicher Flüssigkeitsvolume zu bestimmen; nach dem zweiten lassen sich dagegen die Volume gleicher Gewichte verschiedener Körper messen. Es verhalten sich bei gleichen Volumen die absoluten Gewichte der Körper gerade wie die specifischen Gewichte; dagegen sind bei gleichem absolutem Gewichte die Volume den specifischen Gewichten umgekehrt proportional.

Verfahren a) bei Flüssigkeiten.

110. Durch Anwendung des archimedischen Lehrsatzes lässt sich das specifische Gewicht in folgender Art bestimmen:

Bei Flüssigkeiten. Man hängt einen starren Körper, der von der zu prüfenden Flüssigkeit nicht angegriffen wird, am besten ein cylindrisches oder birnförmiges Glasstück von völlig glatter Oberfläche (ein kleines für diesen Zweck gefertigtes Thermometer) mitlelst eines feinen Platindrahtes an die untere mit einem Häkchen versehene Fläche einer sehr kurz aufgehängten Wageschale, die mit der längeren Schale an Gewicht genau gleich sein muss, und bestimmt dessen Gewicht in der Luft, in destillirtem Wasser und in der Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht zu ermitteln ist. Wasser und Flüssigkeit müssen von derselben Temperatur sein. Bei der Wägung ist darauf zu sehen, dass der Körper vollkommen untertaucht, nirgends an die Wandung des Flüssigkeitsbehälters anstreift und selbst dann in der Flüssigkeit frei schwebt, wenn die Wage Oscillationen macht. Da die Schwingungen der Wage rasch abnehmen, muss bei der Wägung die Einstellung des Zeigers auf den Nullpunkt beobachtet werden. Der Aufhängedraht soll in beiden Flüssigkeiten möglichst gleich tief eintauchen, dessen Benetzung über die Eintauchstelle ist zu vermeiden. Der Tauchkörper muss sorgfältigst gereinigt werden, damit er von der Flüssigkeit gleichförmig benetzt werde und keine Luftblasen an ihm haften bleiben. War vor dem Eintauchen des Körpers der Körper in der Luft gewogen und die Wage in's

Gleichgewicht gestellt, so wird nach dem Eintauchen das Gewicht auf der anderen Wageschale zu gross befunden werden, weshalb in die Schale, welche den Tauchkörper trägt, zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes Gewichte gelegt werden müssen. Diese zugelegten Gewichte geben das absolute Gewicht der gleichen Flüssigkeitsvolume an, das specifische Gewicht derselben ist $s = \frac{W}{M}$, wenn M das Gewicht des Flüssigkeits- und w das des Wasservolums bezeichnet. Wog z. B.

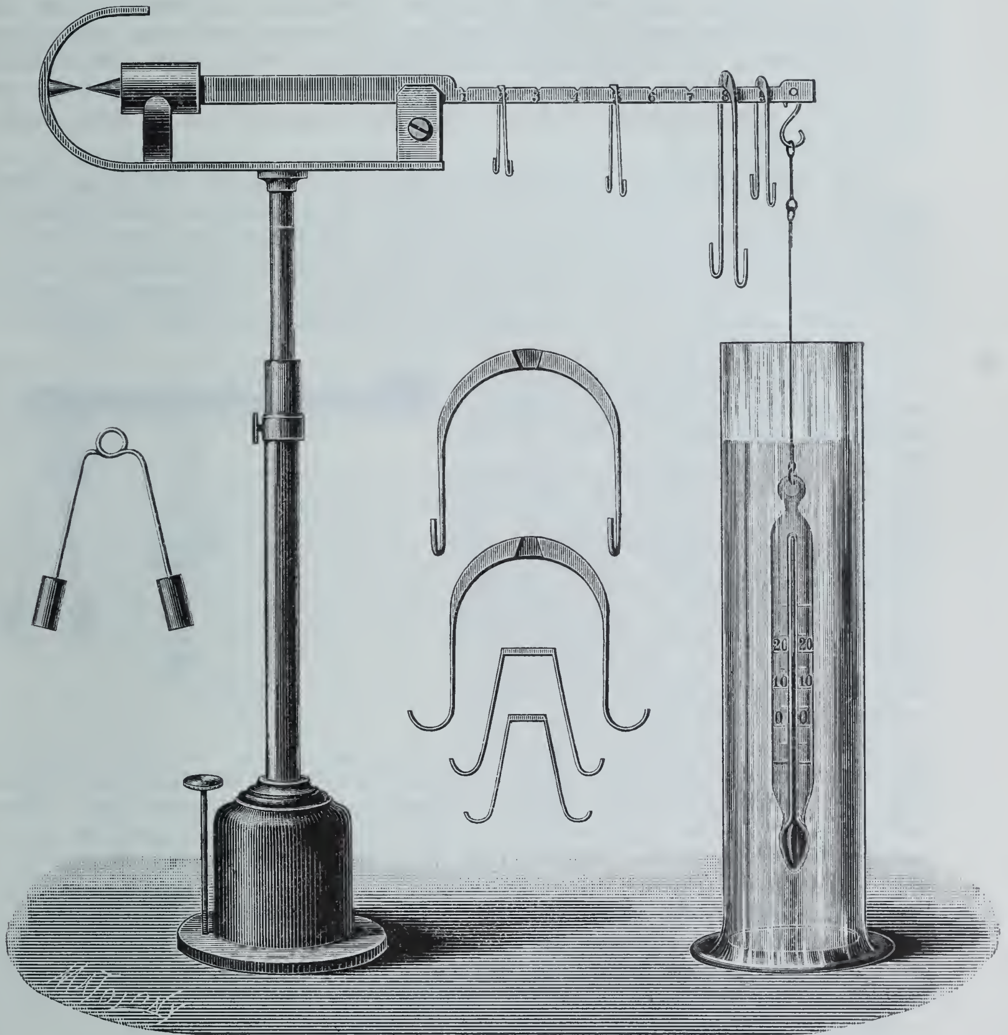


Fig. 12.

der Glaskörper an der Luft 20 Gramme und mussten zur Herstellung des Gleichgewichtes der Wage beim Eintauchen desselben in Wasser 6·004 Gramm, beim Eintauchen in die zu untersuchende Flüssigkeit, z. B. Terpentinöl, 5·210 Gramm in die kürzere Schale zugelegt werden, so ist das specifische Gewicht des Terpentinöles $= \frac{5 \cdot 210}{6 \cdot 004} = 0 \cdot 867$.

111. Diese Methode der specifischen Gewichtsbestimmung ist bei der Mohr'schen Wage, die seither verschiedene Modificationen erfahren hat, in die Mit der Mohr-Westphal'schen Wage.

einfachste Form gebracht. Mittelst derselben lässt sich das specifische Gewicht von Flüssigkeiten, gleichviel ob sie leichter oder schwerer sind als Wasser, bis zur dritten Decimale genau bestimmen. Fig. 12 und 13 lässt die Construction und Gebrauchsweise dieser Wage nach der von G. Westphal in Celle angebrachten Modification erkennen. Dieselbe besteht aus einem Stativ, dem in dessen Lager einzulegenden Balken, aus einem Senkkörper in Gestalt eines Thermometers und aus den Gewichten. Das Stativ enthält eine Leitstange, wodurch das Obertheil nach Bedarf höher oder niedriger gestellt werden kann. Das Obertheil — ein Bügel — trägt an einer Seite das Achsenlager, auf der andern Seite in derselben Horizontale eine Spitze, die als Nullpunkt für die Einstellung des Balkens beim Wägen dient. Der Balken, ein ungleicharmiger Hebel, ist von Achse zu Achse in 10 gleiche Theile getheilt und läuft auf der entgegengesetzten Seite in ein Balancirungsgewicht aus, dessen Spitze als Zunge dient.

Die Wage steht im Gleichgewichte, wenn ihre Spitze der Spitze am Stativ gegenüber steht. Der Senkkörper ist ein kleines Thermometer mit einer Marke für die Normaltemperatur oder mit einer Skala, welche die Temperaturen von 5—25° C. anzeigt. Am oberen Ende des Senkkörpers ist eine Platinöse eingeschmolzen, in die behufs grösserer Beweglichkeit mittelst einer Doppelöse der Aufhängedraht eingefügt ist, welcher anderseits in die am Ende des Wagebalkens befindliche Aufhängevorrichtung eingehakt wird.

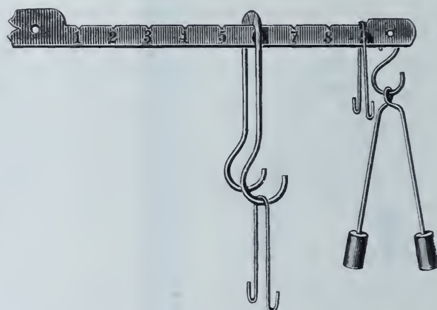


Fig. 13.

Die beiden grösseren Gewichte, von welchen das eine zu einer Oese zusammengebogen ist, sind genau so schwer als das Gewicht des vom Senkkörper verdrängten Wassers von 15° C. Das zu einer Oese gebogene Gewichtsstück dient nur bei Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten, die dichter sind als Wasser, es wird in den Haken an der Balkenendachse zugleich mit dem Senkkörper eingehängt; man hat dann das specifische Gewicht 1·000. Das andere sowie die kleineren Gewichtsstücke haben Reiterform, sie sind an ihren Enden hakenförmig aufgebogen, damit man die Gewichtsstücke, welche zur Herstellung des Gleichgewichtes an dieselbe Stelle der Decimaltheilung des Balkens kommen, aneinander hängen kann. Diese Gewichte sind oben im mittleren Theile zu einer Schneide abgefeilt, damit sie in den am Wagebalken befindlichen Einkerbungen fester sitzen. Das grössere Reitergewicht wiegt, wie bereits erwähnt, genau so schwer, wie das vom Senkkörper verdrängte Wasser. Die Schwere des nächst kleineren muss $\frac{1}{10}$, des folgenden $\frac{1}{100}$ vom Gewichte des grossen sein. Es wird also das grosse Reitergewicht, in die Kerben des Wagebalkens gehängt, soviele Zehntel, das nächste soviele Hundertel, das folgende soviele Tausendstel des specifischen Gewichtes anzeigen, als die Ziffer der Kerbe angibt.

Bei Flüssigkeiten, die leichter sind als Wasser, kommt das mit einer Oese versehene Gewichtsstück nicht zur Verwendung, die Gleichgewichtslage der Wage wird nur durch die reiterförmigen Gewichte hergestellt.

Beim Wägen ist darauf zu sehen, dass der Senkkörper so tief sammt dem beweglich befestigten Drahte in die Flüssigkeit eintaucht, wie sie bei Justirung der Gewichte eingetaucht war. Es wird die Justirung so fixirt, dass nicht allein die Drahtdrehung, sondern noch ein dieser Drehung gleich langes Stück einfachen Drahtes sich in der Flüssigkeit befindet. Als Einsenkungsgefässe können, wenn nur geringe Flüssigkeitsmengen vorhanden, oder wenn kostspieligere Präparate auf ihr specifisches Gewicht zu prüfen sind, selbst die Standgefässe derselben verwendet werden.

Zur Richtigkeit dieser Wage gehört, dass sich die Reitergewichte genau wie 1 : 10 : 100 verhalten, dass die Theilstriche am Wagebalken gleiche Zwischenräume haben, dass die mit dem Senkkörper belastete Wage im Wasser von 15^0 C. nach dem Anhängen des mit einer Oese versehenen Gewichtsstückes in den Haken der Balkenendachse sich genau ins Gleichgewicht stelle.

b) bei festen Körpern.

112. Das specifische Gewicht fester Körper kann gleichfalls mittelst der hydrostatischen Wage bestimmt werden. Das Verfahren ist dasselbe, nur wird statt dem Senkkörper der feste Körper an einem sehr dünnen Faden aufgehängt, zuerst an der Luft sodann im Wasser gewogen, indem man denselben, an dem Haken der kurzen Schale angehängt, in destillirtem Wasser untertaucht. Ist das Gewicht des festen Körpers in der Luft bestimmt m und verliert er, im Wasser gewogen, das Gewicht w, so ist das specifische Gewicht $s = \frac{m}{w}$. Man dividirt also das absolute Gewicht des Körpers durch das Zulegegewicht, welches erforderlich war, um nach dem Eintauchen des Körpers das gestörte Gleichgewicht der Wage wieder herzustellen, das dem Gewichte des verdrängten Wasservolumens entspricht. Es ist z. B. das specifische Gewicht des im obigen Beispiele angewendeten Senkglases, dessen Gewicht in der Luft 20 Gramme war und im Wasser 6·004 Gramme an diesem Gewichte verlor $\frac{20}{6 \cdot 004} = 3 \cdot 331$.

Körper, die vom Wasser angegriffen oder gelöst werden, wiegt man in anderen auf sie unwirksamen Flüssigkeiten. Nur muss das Rechnungsergebniss mit dem specifischen Gewichte der Flüssigkeit, in welcher die Probe vorgenommen wurde, multiplicirt werden, damit man das auf Wasser als Einheit bezogene specifische Gewicht erhält.

Körper, die im Wasser schwimmen, können nach dieser Methode auf ihr specifisches Gewicht geprüft werden, wenn man dieselben erst für sich in der Luft und dann mit einem schwereren Körper, dessen absolutes Gewicht und der Gewichtsverlust beim Wägen im Wasser zuvor ermittelt wurde, im Wasser wiegt. Da hiebei der gemeinsame Gewichtsverlust bestimmt wird, der des einen Körpers aber schon bekannt ist, so hat man nur diesen von jenem abzuziehen, um den Gewichtsverlust des leichteren Körpers zu erfahren. Wäre z. B. das specifische Gewicht des Wachses auf diese Art zu bestimmen, so könnte das vorerwähnte Glasstück, das 20 Gramme schwer ist und im Wasser 6·004 Gramme verliert, zum Untersenken benützt werden. Gesetzt, man hätte an das Glasstück mittelst des feinen Platindrahtes 5·75 Gramme Wachs befestiget, das Gesammtgewicht des Glases und Wachses habe 25·750 Gramme betragen und, im Wasser gewogen, habe sich ein Gewichtsverlust von 11·944 Grammen ergeben; da auf das Glasstück 6·004 Gramme Gewichtsverlust entfallen, beträgt der Gewichtsverlust des Wachses 5·940 Gramme, woraus sich durch Division $\frac{5 \cdot 750}{5 \cdot 940}$ als specifisches Gewicht des Wachses 0·968 berechnet.

Correctur für den Aufhängefaden.

113. Bei diesen Bestimmungen ist der Gewichtsverlust des Theiles des Aufhängedrahtes unberücksichtigt geblieben, der mit dem Senkkörper in's Wasser taucht. Dies ist zulässig, wenn der Faden sehr fein, das Volum des Körpers aber so gross ist, dass dagegen das des eintauchenden Fadens verschwindend klein erscheint. Eine Correctur kann derart angebracht werden, dass man das Gewicht des Platinfadens in der Luft und im Wasser bestimmt und aus dem Verhältniss des in's Wasser tauchenden Theiles zur ganzen Länge des Fadens das Gewicht des untergetauchten Stückes berechnet. Dieses durch das specifische Gewicht des Drahtes dividirt, ergibt die vom Drahte verdrängte Wassermenge (höchstens wenige Milligramme), die vom Gewichtsverlust des Körpers in Abzug zu bringen ist.

Luftgehalt des Körpers.

114. Von viel grösserem Einflusse auf das Endresultat würde die Luft sein, welche dem in Wasser getauchten Körper anhängt oder in Zwischenräumen des Körpers enthalten ist, indem dadurch der Gewichtsverlust im Wasser vergrössert wird. Grössere Luftblasen lassen sich von der Oberfläche des in's Wasser gesenkten Körpers mittelst eines Pinsels entfernen. Lässt es der Körper zu, so bringt

man die Flüssigkeit bis zum Sieden und erhält diese Temperatur bis keine Gasbläschen von der Oberfläche des festen Körpers entwickelt werden und nimmt die Wägung erst nach erfolgter Abkühlung vor.

Reduction der Wägung auf den leeren Raum und auf die Normaltemperatur des Wassers.

115. Den wissenschaftlichen Anforderungen an eine Angabe des specifischen Gewichtes ist genügt, wenn dasselbe für irgend eine Temperatur gegen das des Wassers bei derselben Temperatur als Einheit richtig bestimmt ist. Um jedoch die Resultate, die bei verschiedenen Temperaturen gefunden werden, vergleichbarer zu machen, und auch um genauere Bestimmungen zu erhalten, muss darauf Rücksicht genommen werden, dass das Wasser gewöhnlich eine andere Temperatur als $+4^0$ und daher nicht die Dichtigkeit Eins hat und dass die Wägungen nicht im luftleeren Raume geschehen, daher beim Abwägen in Luft jedes Cubikcentimeter des Körpers sowohl als jedes Cubikcentimeter Wasser um das Gewicht eines Kubikcentimeters Luft (das im Mittel auf Wasser = 1 bezogen 0·0012 Gramme wiegt) zu klein befunden wird. Bezeichnet man das Verhältniss des Gewichtes eines Körpers zu seinem Gewichtsverluste im Wasser bei beliebiger Temperatur als das rohe specifische Gewicht r, so folgt, dass dasselbe gleich ist $r = \frac{s-\lambda}{w-\lambda}$, wo s das corrigirte specifische Gewicht, w das specifische Gewicht des Wassers, in welchem der Körper bei einer bestimmten Temperatur abgewogen worden ist und λ das specifische Gewicht der Luft während der Wägung bedeutet. Meist genügt es, den mittleren Werth $\lambda = 0{\cdot}0012$ zu setzen, indem der hiedurch bewirkte Fehler nur bei Körpern, welche mindestens die Dichtigkeit 10 haben, die dritte Decimale des Resultates um eine Einheit beeinflussen kann. Nach der obigen Gleichung ist $s = \lambda + (w - \lambda)r$.

Die für w einzusetzenden Werthe ergeben sich aus nachfolgender Tabelle, welche die Dichtigkeit des Wassers bei der Temperatur von 0° bis 30° enthält.

Temperatur	Dichtigkeit	Differenz	Temperatur	Dichtigkeit	Differenz	Temperatur	Dichtigkeit	Differenz
0°	0·99988	+5	10°	0·99974	−9	20°	0·99827	−21
1°	0·99993	+4	11°	0·99965	−10	21°	0·99806	−22
2°	0·99997	+2	12°	0·99955	−12	22°	0·99784	−23
3°	0·99999	+1	13°	0·99943	−13	23°	0·99761	−24
4°	1·00000	−1	14°	0·99930	−15	24°	0·99737	−24
5°	0·99999	−2	15°	0·99915	−15	25°	0·99713	−25
6°	0·99997	−3	16°	0·99900	−16	26°	0·99688	−27
7°	0·99994	−6	17°	0·99884	−18	27°	0·99661	−27
8°	0·99988	−6	18°	0·99866	−19	28°	0·99634	−28
9°	0·99982	−8	19°	0·99847	−20	29°	0·99606	−28
						30°	0·99578	

Beispiel. Das specifische Gewicht des Terpentinöles wurde durch Untertauchen eines Glaskörpers, der an der Luft 20·000 Gramme gewogen hatte, in destillirtes Wasser, dessen Temperatur +20° war, und sodann in Terpentinöl von gleichfalls +20° ermittelt. Der gläserne Senkkörper hatte beim Wägen in Wasser 6·004 Gramme, in Terpentinöl 5·210 Gramme an Gewicht verloren, somit war das rohe specifische Gewicht des Terpentinöls $\frac{5{\cdot}210}{6{\cdot}004} = 0{\cdot}867$. Das corrigirte specifische Gewicht ist sonach, indem sich nach der vorstehenden Tabelle für die Temperatur 20° die Dichtigkeit des Wassers (w) 0·99827 ergibt: $s = 0{\cdot}0012 + (0{\cdot}99827 - 0{\cdot}0012) \times 0{\cdot}867 = 0{\cdot}8646$.

116. Ein sehr feines Hilfsmittel für Dichtigkeitsbestimmungen ist das Pyknometer (Dichtigkeitsmesser, Stöpselglas). Dasselbe hat verschiedene Formen. Im Wesentlichen ist es ein kölbchen- oder fläschchenartiges Gefäss, das mit einem sorgfältig eingeschliffenen Stöpsel oder mit einem aufgeschliffenen Glasplättchen verschlossen werden kann. Stöpsel oder Plättchen haben in der Mitte eine feine Bohrung für den Austritt der durch den Verschluss verdrängten Flüssigkeit. Pyknometer.

Ein Pyknometer von besonders zweckmässiger Form stellt Fig. 14 dar. Der ziemlich weite Hals des Fläschchens ist anstatt mit einem Stöpsel mit einem kleinen Thermometer, dessen Röhre an einer Stelle sorgfältig in den Hals eingeschliffen ist, verschliessbar. Dagegen ist eine capillare Röhre als zweiter Hals an dem Fläschchen angebracht, die am oberen Ende gefässartig erweitert ist und durch einen eingeschliffenen feinen Stöpsel verschlossen werden kann. Unterhalb der gefässartigen Erweiterung ist eine Marke angebracht, die anzeigt, dass bei dem Versuche die abzuwägenden Flüssigkeiten genau bis zu ihr reichen müssen. Das vollkommen gereinigte und getrocknete Gefäss wird zuerst leer gewogen und ein für allemal dessen Gewicht, das genau ermittelt sein muss, notirt. Sodann wird das Gefäss mit Wasser vollgefüllt, das Thermometer bei offenem Capillarrohr eingesetzt, das hiedurch in die Capillare verdrängte Wasser mittelst eingerolltem Filterpapier bis zur Marke abgesaugt und nachdem das Capillarrohr gleichfalls mit dem Stöpsel verschlossen worden ist, gewogen. Ganz in gleicher Art wird das Pyknometer mit der Flüssigkeit beschickt, deren specifisches Gewicht zu bestimmen ist. Sowohl bei der Gewichtsermittlung des Wassers als der Flüssigkeit muss die Temperatur vom Thermometer abgelesen und darauf Bedacht genommen werden, dass beide Bestimmungen bei derselben Temperatur stattfinden.

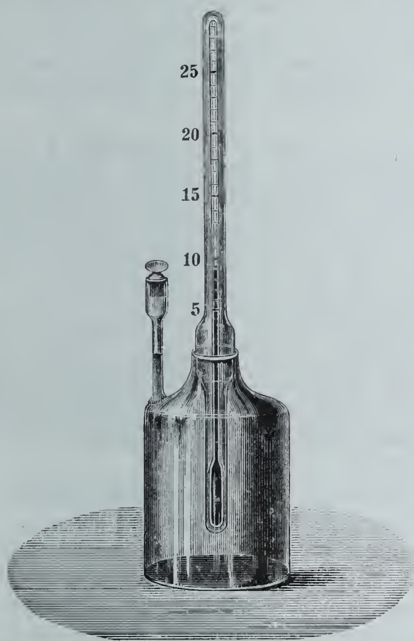


Fig. 14.

117. Bei den Dichtigkeitsbestimmungen mit dem Pyknometer kommt es vorzüglich darauf an, dass genau gleiche Volumen Wasser und der anderen zu untersuchenden Flüssigkeit abgewogen werden können. Bei den gewöhnlichen nur mit einem Glasstöpsel oder einem Deckblättchen verschlossenen Pyknometern werden die Wägungen leicht dadurch unrichtig, dass eine Luftblase am Verschlusse zurückgehalten wird. Beim Einsetzen des Stöpsels in das vollgefüllte Gefäss tritt etwas Flüssigkeit aus, hiebei sowie beim Abtrocknen des Fläschchens werden Temperaturänderungen veranlasst und dadurch Fehler in die Wägung eingeführt, auch ist es schwer, den Stand der Flüssigkeit im durchbohrten Stöpsel constant an derselben Stelle zu erhalten. Die Temperatur der Flüssigkeit bestimmt man dadurch, dass man das Fläschchen in einem grösseren Wassergefäss stehen lässt, bis es die Temperatur des letzteren angenommen hat. Bei dem Pyknometer der vorbeschriebenen Form und Einrichtung lässt sich eine beim Einsetzen der Thermometerröhre etwa gebildete Luftblase leicht bemerken und im Wege der capillaren Röhre entfernen, ohne dass ein neuerliches Füllen des Fläschchens und Einsetzen des Thermometers vorzunehmen ist. Durch die in dem erweiterten Theile des Capillarrohres beim Einsetzen des Thermometers verdrängte Flüssigkeit wird das Fläschchen gefüllt erhalten, wenn auch durch die geringen Temperaturänderungen, welche sich während des Verschlusses des Fläschchens und Vorsichten.

beim Abtrocknen desselben einstellen, eine geringe Zusammenziehung oder Ausdehnung der Flüssigkeit eintritt. Durch das schliesslich vorzunehmende Absaugen der über der Marke befindlichen Flüssigkeit gelingt es, genau gleiche Volumen Wasser und Probeflüssigkeit zur Abwägung zu bringen und deren Temperatur direct am Thermometer abzulesen. Eine während der Wägung eintretende Gewichtsverminderung in Folge des Verdunstens besonders leicht flüchtiger Flüssigkeiten ist durch den Verschluss beider Oeffnungen des Apparates ausgeschlossen.

118. Häufig bedient man sich zu Dichtigkeitsbestimmungen Kölbchen mit längerem Halse, die gegen das obere Ende verengt sind und daselbst eine Marke tragen. Die Mündung wird mit einem Glasstöpsel verschlossen. Damit die Ablesungsfehler nicht erheblich werden, was besonders bei kleineren Gefässen bemerklicher wird, soll die verengte Stelle nicht über drei Millimeter Durchmesser haben. Das Füllen solcher Kölbchen ist mittelst eines in einen sehr feinen Hals auslaufenden Trichters zu bewerkstelligen. Das Entleeren solcher Kölbchen bewirkt man durch Einführen einer engen Röhre, die jedoch nicht die verengte Stelle des Kölbchens abschliessen darf, aber in den Bauch des Kölbchens reichen muss; man neigt das Gefäss und drückt durch einen an das Röhrchen angebrachten Kautschukballon Luft in dasselbe und sammelt die aus dem Halse abfliessende Flüssigkeit in einem untergestellten Gefässe auf.

Um das jedesmalige Wägen des leeren und des mit Wasser gefüllten Pyknometers zu ersparen, bestimmt man durch mehrere Versuche das Gewicht des bis zur Marke gefüllten Fläschchens bei den verschiedenen Temperaturen, die im Wägeraum vorkommen, und notirt sowohl die Gewichte wie die correspondirenden Temperaturen in einer Tabelle, damit man später für jeden Versuch, wo das specifische Gewicht einer anderen Flüssigkeit bestimmt werden soll, nur die Wägung der Flüssigkeit vorzunehmen hat, aus der Tabelle aber das Wassergewicht entnehmen kann, das der Temperatur entspricht, welche die Flüssigkeit bei der Abwägung hatte. Wog z. B. das Pyknometer 20 Gramm, mit Wasser von der Temperatur $+15^0$ 50 Gramm und mit Alkohol von derselben Temperatur gefüllt 45 Gramm, so berechnet sich das rohe specifische Gewicht $\frac{45-20}{50-20} = \frac{25}{30} = 0\cdot833$ Gramm, das corrigirte specifische Gewicht wäre $(s = 0\cdot833\ (0\cdot99915 - 0\cdot0012) + 0\cdot0012) = 0\cdot8325$.

119. Das Pyknometer kann auch zur Ermittlung des specifischen Gewichtes fester Körper, die wegen ihrer pulverförmigen Beschaffenheit sich nicht in der pag. 57 angegebenen Art im Wasser wiegen lassen, benützt werden. Man hat, nachdem das Gewicht des mit destillirtem Wasser gefüllten Pyknometers bestimmt ist, nur die abgewogene Menge des Körpers unter Vermeidung jeden Verlustes in das Pyknometer zu bringen, letzteres wieder mit destillirtem Wasser zu füllen und dessen Gewicht zu ermitteln. Wird von der Summe der Gewichte des mit Wasser gefüllten Pyknometers und der zu dessen Beschickung verwendeten Substanz das Gewicht des mit letzterer beschickten Pyknometers abgezogen, so ergibt sich die Gewichtsmenge des von der Substanz verdrängten Wassers, und, da die absoluten Gewichte gleicher Volume sich umgekehrt verhalten wie die specifischen Gewichte, auch das specifische Gewicht der Substanz, wenn man ihr absolutes Gewicht durch das Gewicht des von ihr verdrängten Wassers dividirt.

War z. B. das Gewicht des mit Wasser gefüllten Pyknometers 50 Gramme, wurden in dasselbe 4·872 Gramme schwefelsaures Baryum gebracht und hatte das Gewicht des darnach wieder mit Wasser vollgefüllten Pyknometers 53·795 Gramm betragen, so ergibt sich das specifische Gewicht des schwefelsauren Baryums $= 4\cdot528$, denn von der Summe der Gewichte des mit Wasser gefüllten Pyknometers und des schwefelsauren Baryums $50 + 4\cdot872$ das Gewicht des mit der Baryumverbindung beschickten Pyknometers 53·796 abgezogen, erhält man die Zahl 1·076 als Gewicht des verdrängten Wasservolums; es verhält sich also $4\cdot872 : 1\cdot076 = x : 1$ oder $x = \frac{4\cdot872}{1\cdot076} = 4\cdot528$.

Körper, die sich in Wasser lösen, wiegt man in Flüssigkeiten, die auf sie nicht verändernd wirken. Um das auf Wasser als Vergleichseinheit bezogene specifische Gewicht zu erhalten, ist das Resultat mit dem specifischen Gewichte der Versuchsflüssigkeit zu multipliciren.

120. Die bisher besprochenen Methoden der specifischen Gewichtsbestimmung sind etwas umständlich in ihrer Anwendung und erfordern dazu empfindliche Wagen, genügen daher namentlich für Flüssigkeiten weniger den praktischen Bedürfnissen. Man hat von dem zweiten archimedischen Lehrsatze, dem zufolge jeder schwimmende Körper so tief in eine Flüssigkeit eintaucht, bis das verdrängte Flüssigkeitsvolumen gerade so schwer wiegt als der schwimmende Körper, Nutzen ziehend, Instrumente verfertigt, die es ermöglichen, entweder die verschiedenen Volume der Flüssigkeiten, die durch das gleiche Gewicht verdrängt werden, genau zu messen, oder die Gewichte zu bestimmen, die erforderlich sind, damit das Instrument stets bis zur selben Tiefe einsinke, d. h. dieselbe Volummenge Flüssigkeit verdränge. Man nennt solche Instrumente Araeometer und unterscheidet, je nachdem durch sie das Volum gemessen oder die Einsenkung durch Gewichte bewirkt wird, Volum- und Gewichtsaraeometer. Erstere haben insbesondere eine vielseitige Anwendung in der chemischen Technik gefunden. Araeometer.

121. Das Volum-, auch Scalenaraeometer genannt, beruht auf dem Principe, dass ein schwimmender Körper von constantem Gewicht in Flüssigkeiten verschiedener Dichte verschieden tief einsinkt, in dichteren weniger, in minder dichten mehr, und dass die dem gleichen Gewichte entsprechenden Volume sich verkehrt proportional zu den specifischen Gewichten verhalten. Die verdrängten Volume werden an einer Scala abgelesen, der man, je nach dem beabsichtigten Zwecke, dem das Instrument dienen soll, eine verschiedene Eintheilung gibt. Scalenaraeometer.

Die neuerer Zeit verfertigten Scalenaraeometer bestehen aus einer dünnen, gläsernen Spindel, die in ihrem Inneren die Scala aufnimmt und sich in ein cylindrisches Stück erweitert, das in ein kugel- oder birnförmiges Gefäss endet. Dieses wird so belastet, dass sowohl das Einsinken des Instrumentes bis zu einem bestimmten Punkte in einer bestimmten Flüssigkeit (meist Wasser), als auch die senkrechte stabile Gleichgewichtslage vermittelt wird. Zur Belastung benützt man Quecksilber, auch feine Schrotkörner. Die Fixirung des Belastungsmittels wird entweder durch Zuschmelzen des Gefässhalses oder durch eingeschmolzenes Siegelwachs gesichert. Aeltere Araeometer bestehen aus einer möglichst cylindrischen, gleichförmigen, an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre, die an dem einen Ende so belastet ist, dass die Achse des Instrumentes beim Schwimmen eine stabile verticale Stellung hat.

Die Brauchbarkeit des Instrumentes hängt, abgesehen von der Richtigkeit der Scala, davon ab, dass dessen Schwerpunkt nahe dem belasteten Ende und in die Richtung der Achse fällt, so dass selbst dann, wenn die Spindel fast der ganzen Länge nach aus der Flüssigkeit hervorragt, das Instrument noch in senkrechter Lage schwimmt. Es muss daher die Belastung fixirt sein. Das kugelförmige Gefäss soll sich nicht in zu geringer Entfernung vom Körper des Araeometers befinden.

Die Scalenaraeometer dienen zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten, deren Dichte geringer oder grösser ist als die des Wassers. Ein Araeometer gibt um so kleinere Unterschiede des specifischen Gewichtes an, je dünner dessen Spindel im Verhältnisse zu den Dimensionen des ganzen Instrumentes ist. Soll ein solches für Flüssigkeiten von grösserem und kleinerem specifischem Gewichte als das des Wassers ist, brauchbar sein, so müsste in reinem Wasser die Spindel etwa bis zu ihrer Mitte einsinken, dieselbe also, um ein hinreichend grosses Stück Scala für einen bestimmten Unterschied der specifischen Gewichte zu erhalten, unverhältnismässig lang werden. Man zieht es daher vor, für Flüssigkeiten, die specifisch schwerer, und für solche, die leichter sind als Wasser, besondere Instrumente zu machen. Die ersteren werden so belastet, dass sie in Wasser von bestimmter Temperatur bis nahezu am oberen Ende der Spindel einsinken, die letzteren dagegen

macht man nur so schwer, dass der Wasserpunkt nahezu dem unteren Ende der Spindel zu stehen kommt. Wo es auf besondere Genauigkeit ankommt, vertheilt man die Scala auf mehrere Instrumente.

Bei der Construction der Scalen, an welchen der Dichtigkeitsgrad zu messen ist, ging man von sehr verschiedenen Gesichtspunkten aus.

Mit empirischer Scala.

122. In der chemischen Technik hatte man häufig kein anderes Bedürfniss, als ein Instrument zu besitzen, um, ohne engere Beziehung zum specifischen Gewichte, den Concentrationsgrad einer Lösung oder Mischung messen und ziffermässig ausdrücken zu können. Man wählte sich, analog den Thermometergraden, willkürlich ein paar Fundamentalpunkte und theilte den Zwischenraum in eine bestimmte Anzahl von Graden, ohne dabei die Absicht zu verfolgen, den Gehalt der Flüssigkeit an einem Bestandtheile, sei es nach Procenten oder in irgend einer anderen Art, bestimmt anzudeuten.

Mit derartigen Araeometern lässt sich daher nur erkennen, dass die Flüssigkeiten, in welchen sie bis zu demselben Punkt einsinken, von gleicher Dichte sind.

Araeometer von Baumé.

123. Das auch gegenwärtig noch am häufigsten gebrauchte Instrument dieser Art ist das Araeometer von Baumé. Dasselbe hat zwei Scalen. Sein Araeometer für specifisch schwerere Flüssigkeiten als Wasser hat am oberen Ende den Nullpunkt, es muss bis zu ihm in reinem destillirtem Wasser einsinken. Den zweiten Fundamentalpunkt bestimmte Baumé durch Eintauchen des Instrumentes in eine Auflösung von 15 Theilen Kochsalz in 85 Theilen Wasser. Den Punkt, bis zu welchem das Instrument in dieser Lösung tauchte, bezeichnete er mit 15. Den durch diese beiden Punkte eingeschlossenen Zwischenraum theilte Baumé in 15 gleiche Theile und setzte diese Theilung über den unteren Fundamentalpunkt fort, so weit es die Spindellänge gestattete — meist bis 70 Theile.

Das Baumé'sche Araeometer für specifisch leichtere Flüssigkeiten trägt den Nullpunkt am unteren Spindelende; er wird durch Einsinken des Instrumentes in eine Auflösung von 1 Theil Kochsalz in 9 Theilen Wasser (die Lösung hat das specifische Gewicht 1·084) bestimmt. Der Punkt, bis zu dem das Instrument im Wasser einsinkt, wird mit 10 bezeichnet; der Abstand beider Punkte in 10 gleiche Theile getheilt und diese Theilung bis zum oberen Spindelende fortgesetzt — meist bis 60.

Die Temperatur, bei welcher die Fundamentalpunkte ermittelt wurden, scheint wenig beachtet worden zu sein, man glaubt, Baumé habe die Bestimmung bei 14^0 R. vorgenommen. Die gegenwärtig verfertigten Instrumente beziehen sich meist auf die Temperatur 12·5^0 R.

Mit rationeller Scala.

124. Die Araeometer mit rationeller Scala stehen mit ihren Angaben zu den specifischen Gewichten nicht in blos conventioneller, sondern in wesentlicher Beziehung. Das einfachste und empfehlenswertheste Instrument dieser Art wäre

Volumeter von Gay-Lussac.

Gay-Lussac's Volumeter. Es hat die Gestalt gewöhnlicher Araeometer und ist die Scala für dichtere und minder dichte Flüssigkeiten gleichfalls auf zwei Instrumente vertheilt. Das Princip, worauf sich die Scala gründet, ergibt sich aus Folgendem. Denkt man sich eine cylindrische, in gleiche Theile getheilte und mit so viel Quecksilber belastete Glasröhre, dass sie, in Wasser aufrecht schwimmend, bis zum Theilstriche 100 einsinkt, so ist das Gewicht dieser durch das belastete Instrument verdrängten 100 Volumtheile Wasser gleich dem Gewichte des Instrumentes. Sinkt dieses Instrument in einer anderen Flüssigkeit bei derselben Temperatur bis zum 80. Theilstriche, und in einer dritten Flüssigkeit bis zum 120. Theilstrich ein, so sind die Gewichte der verdrängten 80, beziehungsweise 120 Volumtheile Flüssigkeit gleichfalls gleich dem Gewichte der 100 Volumtheile Wasser. Setzt man das Gewicht der letzteren gleichfalls Eins, so ist das Gewicht von 80 Volumtheilen der einen und von 120 Volumtheilen der anderen Flüssigkeit auch gleich Eins, also das von je 100 Volumtheilen derselben gleich $\frac{100}{80} = 1·25$ und $\frac{100}{120} = 0·833$ oder allgemein das specifische Gewicht einer Flüssigkeit, in welcher das Volumeter bis zum Theil-

strich n einsinkt, ist gleich $\frac{100}{n}$. Sinkt z. B. das Volumeter bis zum Theilstrich 115 in Weingeist, so besitzt dieser das specifische Gewicht $\frac{100}{115} = 0 \cdot 869$.

Um nach diesem Principe ein empfindliches Araeometer zu construiren, muss die Spindel im Verhältnisse zu dem ganzen Instrumente lang, dünn und selbstverständlich vollkommen cylindrisch sein, damit z. B. $\frac{1}{100}$ von der Räumlichkeit, welche beim Schwimmen des Instrumentes in Wasser untersinkt, auf der Scala eine ansehnliche Länge erhalte.

Um für die Graduirung des Instrumentes neben dem Wasserpunkte, der mit 100 bezeichnet wird, und bei Volumetern für specifisch schwerere Flüssigkeiten an's obere, für specifisch leichtere Flüssigkeiten aber an's untere Spindelende durch entsprechende Belastung zu verlegen ist, einen zweiten Punkt zu erhalten, taucht man das für specifisch schwerere Flüssigkeiten bestimmte Instrument in verdünnte Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1·25 und bezeichnet den Punkt, bis zu welchem es einsinkt, mit 80.

Der Abstand zwischen dem Wasserpunkte und diesem Punkt wird in 20 gleiche Theile getheilt und diese Theilung nach unten fortgesetzt. Das für Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind, bestimmte Instrument wird in Weingeist von specifischem Gewichte 0·80 eingesenkt und der Punkt, bis zu welchem es einsinkt, mit 125 bezeichnet. Der Abstand beider Punkte wird in 25 gleiche Theile getheilt und die Theilung über den Einsenkungspunkt hinaus bis zum oberen Spindelende fortgesetzt.

Dieser Vorgang findet seine Begründung in dem Lehrsatze, dass bei gleichen absoluten Gewichten sich die denselben entsprechenden Volume verkehrt proportional den specifischen Gewichten verhalten.

Es verhält sich sonach das Volum des Wassers (= 100) zum Volum der verdünnten Schwefelsäure, beziehungsweise des Alkohols, wie die specifischen Gewichte derselben zum specifischen Gewicht (= 1) des Wassers.

$$100 : x = 1 \cdot 25 : 1 \text{ und } x = \frac{100}{1 \cdot 25} = 80 \text{ und } 100 : x = 0 \cdot 8 : 1,\ x = \frac{100}{0 \cdot 8} = 125.$$

Beim Gebrauche dieser Instrumente ist, um das specifische Gewicht ziffermässig zum Ausdrucke zu bringen, die Zahl 100 durch die abgelesene, dem Einsenkungspunkte entsprechende Anzahl der Theilstriche zu dividiren. Hätte man beispielsweise das Volumeter in Schwefelsäure getaucht und den Einsenkungspunkt 56 abgelesen, so wäre das specifische Gewicht derselben $\frac{100}{56} = 1 \cdot 785$. Hätte man an dem in Weingeist getauchten Instrumente die Zahl 115 abgelesen, so ergäbe sich das specifische Gewicht $\frac{100}{115} = 0 \cdot 869$.

Der Umstand, dass diese so einfache Rechnung vorgenommen werden muss, gegenüber der Bequemlichkeit, die beim Gebrauch eines Araeometers jedwede Rechnung vermieden haben will, ist Ursache, dass das Volumeter keinen Eingang in die Praxis gefunden hat.

125. Man construirt deshalb Araeometer, deren Scala direct die specifischen Gewichte von Flüssigkeiten angibt. Sie bieten den Vortheil, dass man sie zur Ermittlung der verschiedensten Flüssigkeiten benützen kann. Für diese Art Araeometer ist jedoch die Anlage der Scala nicht so einfach wie bei den bisher erwähnten. Ein Araeometer von unveränderlichem Gewichte sinkt in verschieden dichten Flüssigkeiten um so viel weniger ein, je specifisch schwerer die Flüssigkeit ist. Sollen also die Theilstriche der Scala die specifischen Gewichte unmittelbar anzeigen, so können dieselben nicht für gleiche Differenzen gleich weit abstehen, sie müssen um so näher rücken, je mehr das specifische Gewicht ansteigt und sich von einander um so weiter entfernen, je mehr es abfällt. Die Scala lässt sich also nicht nach einer einfachen Zirkelabmessung herstellen. Sie müsste entweder direct auf dem Wege des Versuches angelegt oder geometrisch mit Zuhilfenahme einiger Fundamentalbestimmungen entworfen werden. Specifische Gewichts-araeometer

Procentaraeometer. 126. Die Praxis verlangt Araeometer, durch welche, statt der specifischen Gewichte, die Mengen eines in der Flüssigkeit enthaltenen Körpers in Procenten des Gewichtes oder des Volumens verzeichnet sind. Man nennt solche Instrumente Procentenaraeometer, und mit Rücksicht auf die Beschaffenheit der Flüssigkeiten, zu deren Prüfung sie dienen, werden dieselben Alkoholometer, Saccharometer, Sool-Laugen-Säurewagen genannt.

Es ist wohl selbstverständlich, dass diese Art Araeometer überhaupt nur für Lösungen oder Mischungen anwendbar sind, die einen bestimmten Körper, und zwar diesen im reinen Zustande enthalten, dass also eine Laugenwage für Kali nicht auch für Aetznatron oder für Pottasche, oder Sodalösungen gebraucht werden kann und dass die Anzeigen nur für die Temperaturen richtig sind, für welche die Scala entworfen wurde. Mit fremden Bestandtheilen verunreinigte Lösungen geben, mit Procentenaraeometern geprüft, um so unrichtigere Resultate jemehr sie verunreinigt sind.

Alkoholometer. 127. Das gebräuchlichste Procentenaraeometer ist das Alkoholometer, dessen Scala anzeigt, wie viel Volumprocente Alkohol in 100 Volumen Weingeist enthalten sind, häufig enthält dasselbe zwei Scalen für Volum- und Gewichtsprocente.

Nach der österreichischen Mass- und Gewichtsordnung werden zur Aichung und Stempelung nur aus Glas gefertigte Alkoholometer zugelassen, welche den Alkoholgehalt einer weingeistigen Flüssigkeit in Volumprocenten für die Normaltemperatur von 12° R. angeben und mit einem eingeschmolzenen Thermometer versehen sind, dessen ausserhalb des Araeometerkörpers befindliches Quecksilbergefäss als Belastung für das damit verbundene Alkoholometer ohne weitere Beschwerung ausreicht. Der äussere Durchmesser des Quecksilberbehälters darf 13 Millimeter nicht überschreiten. Das Instrument muss so schwimmen, dass dessen Spindel vertical steht und in dieser Lage genügende Stabilität besitzt. Die Spindel muss gerade sein.

Die Procentscala kann entweder die volle Scala von 0—100 oder nur einen Theil derselben enthalten, und zwar in ganzen Procenten oder mit Angabe von Bruchtheilen. Bei einer vollen Scala muss der Abstand der beiden mit 0 und 100 bezeichneten Hauptpunkte wenigstens 160 Millimeter betragen; bei theilweisen Scalen dürfen die einzelnen Theile nicht kleiner sein, als die entsprechenden Theile einer vollen Scala von 160 Millimeter Länge.

Die Scala muss das Gewicht des Instrumentes in Centigrammen und die Bezeichnung enthalten: Alkoholometer für Volumprocente Alkohol von der Dichte 0·7951 bei + 12° R. Von oben abzulesen. Die Scala muss in die Röhre so eingeschoben sein, dass ihre Theilstriche auf der Spindel senkrecht stehen; zur Befestigung derselben an der inneren Wand der Spindel ist Fischleim zu verwenden. Der Ort des obersten Theilstriches der Scala ist auf der Spindel durch einen zarten Diamantstrich zu fixiren.

Die Theilung der Thermometerscala ist nach Réaumur auszuführen und als solche zu bezeichnen. Sie muss mindestens bis zu 10° unter dem Eispunkt fortgesetzt und bei + 12° mit einem rothen Striche versehen sein.

Die Alkoholometerscala darf bei der Vergleichung mit dem Normalscalennetze keine Abweichung zeigen, welche $\frac{1}{10}$ eines Scalentheiles überschreitet; auch darf sich bei der Vergleichung mit dem Normalalkoholometer und Thermometer in beiden Scalen keine grössere Abweichung als $\frac{1}{4}$ Grad ergeben. Jedem Alkoholometer ist ein Aichschein und eine Reductionstabelle nebst Gebrauchsanweisung beigegeben. Bezüglich der Temperaturschwankungen, unter welchen die Prüfung des Weingeistes vorgenommen wird, sei im Allgemeinen bemerkt, dass für je 2° R. = 2·5° C. ein Volumprocent von den Angaben des Instrumentes abzuziehen ist, wenn die Temperatur höher als 12° R., dagegen denselben zuzuzählen, wenn sie niederer ist.

Prüfung des Scalenaraeometers. 128. Die Prüfung eines fertigen Scalenaraeometers auf die Richtigkeit der Scala ist nach denselben Grundsätzen vorzunehmen, nach welchen die Graduirung eines Araeometers ausgeführt wird. Hat man Flüssigkeiten zur Verfügung, deren specifisches Gewicht in anderer Art, z. B. mittelst des Pyknometers,

sichergestellt ist, so reicht es hin die Anzeigen des Araeometers durch diese Flüssigkeiten zu prüfen, nur muss diese Prüfung bei derselben Temperatur vorgenommen werden, für welche die Angaben des Instrumentes richtig sind.

Stehen solche Flüssigkeiten nicht zur Verfügung, so kann man die Prüfung mit der Wägungsmethode ausführen. Man hängt das Araeometer an die kurze Schale einer hydrostatischen Wage, stellt das Gleichgewicht her, lässt in Wasser untersinken und bestimmt die Zulegegewichte, die der Reihe nach auf die andere Wagschale gelegt werden müssen, damit das Instrument nur bis zu einem bestimmten Punkte einsinkt. Die Berechnung dieser Zulegegewichte (für Instrumente, welche zur Bestimmung des specifischen Gewichtes dichterer Flüssigkeiten als Wasser bestimmt sind) geschieht nach der Formel $P = p \times \frac{d-1}{d}$, in welcher P das Zulegegewicht, p das Gewicht des Instrumentes und d das specifische Gewicht bedeutet, für welches die erforderliche Belastung berechnet wird.

Nach jedesmaligem Auflegen des Gewichtes hat man zu sehen, ob das Instrument wirklich bis zu dem Punkte eingesunken ist, für welchen die Belastung ermittelt wurde. Wiegt z. B. das Araeometer 35 Gramme und soll bestimmt werden, welches Gewicht auf die Wagschale zu legen ist, damit das Instrument bis zu dem Punkte, der dem specifischen Gewichte 1·03 entspricht, einsinkt, so ist $P = 35 \times \frac{1{\cdot}03-1}{1{\cdot}03} = \frac{36{\cdot}05-35}{1{\cdot}03} = \frac{1{\cdot}05}{1{\cdot}03} = 1{\cdot}019$, d. h. auf die andere Wagschale müssen 1·019 Gramme zugelegt werden, damit das Instrument bei richtiger Graduirung auf 1·03 einsinkt. Prüft man in gleicher Weise mehrere Scalenpunkte, so wird sich alsbald aus der Uebereinstimmung zwischen der jeweiligen Belastung der Wagschale und den derselben entsprechenden Einsenkungspunkten die Richtigkeit oder der Grad der Ungenauigkeit des geprüften Instrumentes erkennen lassen. Hiebei sei bemerkt, dass mit Araeometern zumeist nur bis zur dritten Decimale richtige Angaben erhalten werden.

Bei Araeometern für Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind, lässt sich diese Art Probe nur vornehmen, wenn man als Einsenkungsflüssigkeit eine solche wählt, welche ein sehr geringes specifisches Gewicht hat, für diese die Einsenkung ermittelt und dann nach demselben Princip zu den, den dichteren Flüssigkeiten entsprechenden, Belastungen übergeht.

129. Beim Gebrauche der Araeometer sind Vorsichten zu beobachten, damit die angestellten Gewichtsbestimmungen Anspruch auf Vertrauenswürdigkeit machen können. Vor Allem muss das cylindrische Standgefäss, in welches die zu prüfende Flüssigkeit gebracht wird, sorgfältig gereinigt und trocken und so geräumig sein, dass der Körper des Araeometers frei in der Flüssigkeit schwimme und nicht zu nahe an die Wandung des Gefässes streife; um dies zu verhüten, muss auch die Stellung des Gefässes eine vollkommen wagrechte sein. Zweckmässig wird das obere Ende des Gefässes erweitert und mit der zu prüfenden Flüssigkeit nur bis zu dieser erweiterten Stelle gefüllt, damit die durch das Instrument verdrängte Flüssigkeit, ohne überzufliessen, sich daselbst ansammeln könne. Das Gefäss, sowie die Flüssigkeit müssen durchsichtig, hell und klar sein, um ein genaues Ablesen zu ermöglichen. Das Araeometer muss vor jeder Benützung sorgfältigst gereinigt und getrocknet sein, und vollkommen von der Flüssigkeit benetzt werden. Araeometer, die nach dem Eintauchen in destillirtes Wasser ungleichförmig benetzt erscheinen, müssen durch aufeinanderfolgendes Eintauchen in concentrirten Weingeist, concentrirte Schwefelsäure und destillirtes Wasser gereinigt werden. Das Einsenken des Araeometers muss langsam erfolgen. Das Instrument soll zwischen den Fingern nur so fest gehalten werden, dass man den durch die Flüssigkeit geübten Auftrieb noch fühlen kann, und ist erst dann loszulassen, wenn kein Widerstand wahrgenommen wird. Es ist dabei darauf zu sehen, dass die Spindel nicht über die Stelle, bis zu welcher sie einsinkt, benetzt werde. Um den aus einer unrichtigen Stellung des Auges entspringenden Ablesungsfehler zu vermeiden, hat man das Auge so zu halten, dass die Ablesung der Scala

Vorsichten beim Gebrauche.

an der Oberfläche durch die Flüssigkeit hindurch geschieht, wobei die Fläche als Linie verkürzt erscheint.

Ist durch zu frühes Loslassen die Araeometerspindel über den Einsenkungspunkt hinaus benetzt worden, so muss nach vorläufigem Ablesen das Instrument aus der Flüssigkeit entfernt, die Spindel abgetrocknet und beim nachfolgenden Einsenken erst nahe an der Stelle freigelassen werden, bis zu welcher sie beim ersten Ablesen eingetaucht schien.

Bei jeder araeometrischen Bestimmung ist die Temperatur der Flüssigkeit zu notiren und zu beachten, ob sie mit der nahe übereinstimmt, welche als Normaltemperatur am Araeometer verzeichnet ist. Bei specifisch schwereren Flüssigkeiten bewirkt eine Temperaturabweichung von 3—4° eine Aenderung der dritten Decimale um 1. Bei specifisch leichteren Flüssigkeiten wird der Einfluss der Temperatur noch bemerklicher, weshalb es geboten ist, die specifische Gewichtsbestimmung bei der Temperatur vorzunehmen, bei welcher die Araeometerangaben richtig sind, ohne eine Correction vorzunehmen.

Bei Ermittlung des specifischen Gewichtes von eben hergestellten Lösungen oder Mischungen ist besonders darauf zu sehen, dass die Mischung eine gleichförmige sei oder durch genügendes Umrühren und Schütteln eine solche werde.

Flüssigkeiten, die beim Einsenken des Instrumentes Gasblasen entwickeln, müssen aus diesen durch lebhaftes Rühren entfernt werden. Setzen sich beim Eintauchen Gasblasen an das Araeometer an, so darf die Ablesung erst dann vorgenommen werden, wenn alle Gasblasen von der Oberfläche des Instrumentes entfernt sind. Bei schäumenden Flüssigkeiten muss der an der Oberfläche befindliche Schaum mittelst Filterpapier aufgesaugt werden, bevor das Instrument eingetaucht wird.

Gewichtsaraeometer.

130. Gewichtsaraeometer. Durch die Gewichtsaraeometer werden die Gewichte gleicher Volume der verschiedenen Substanzen ermittelt. Sie können zur specifischen Gewichtsbestimmung flüssiger, wie fester Körper benützt werden. Im wesentlichen bestehen sie aus einem cylindrischen hohlen Körper, der nach oben in einen dünnen Hals ausläuft und einen flachen Teller trägt, der zum Auflegen von Gewichten bestimmt ist. In seinem unteren Theile ist das Instrument hinreichend und so beschwert, dass seine Achse beim Schwimmen vertical steht, dessen Schwerpunkt muss ziemlich tief liegen, damit nach dem Auflegen von Gewichten das Instrument stabil bleibe und nicht in Folge der Verrückung des Schwerpunktes nach oben in's Schwanken komme. An dem Halse des Instrumentes ist eine Marke angebracht, bis zu welcher es in Flüssigkeiten durch Auflegen von Gewichten eintauchen muss. Die Empfindlichkeit des Instrumentes hängt vom Verhältnisse des Querschnittes des Halses zum Volum des eingetauchten Theiles des Instrumentes ab. Je grösser die Differenz beider ist, desto empfindlicher wird das Instrument. Eine Grenze ist durch die Tragfähigkeit des Halses zu den Auflegegewichten gegeben. Damit das Instrument auch genau sei, muss das absolute Gewicht desselben zu dem Volumen des einzusinkenden Theiles und zu der Gewichtseinheit der Auflegegewichte in einem bestimmten unabänderlichen Verhältnisse stehen.

Behufs Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten ist es nöthig, ein- für allemal das absolute Gewicht des Instrumentes (P) und das Auflegegewicht (W) zu bestimmen, das erforderlich ist, um das Instrument in Wasser von bestimmter Temperatur bis zur Marke einzutauchen. Wird das Instrument in eine andere Flüssigkeit getaucht, so ist das Gewicht (G) zu ermitteln, welches aufgelegt werden muss, damit es gleichfalls bis zur Marke einsinkt. Es sind dann die Gewichte der gleichen Volume Wasser P + W und der anderen Flüssigkeit P + G, somit das specifische Gewicht der letzteren $s = \frac{P + G}{P + W}$. Wiegt z. B. das Araeometer 20·850 Gramm, sind 7·841 Gramm Auflegegewicht nöthig, damit das Instrument in reinem Wasser bis zur Marke einsinkt, und wurden zum Einsinken in Weingeist 3·108 Gramme erfordert, bis das Instrument gleichfalls bis zur Marke einsank, so ist das specifische Gewicht des Alkoholes $= \frac{20 \cdot 850 + 3 \cdot 108}{20 \cdot 850 + 7 \cdot 841} = \frac{23 \cdot 958}{28 \cdot 691} = 0 \cdot 835$.

Construirt man das Instrument so, dass P + W = 1000 Gewichtseinheiten gibt, so erhält man für die Berechnung des specifischen Gewichtes die Formel $s = \frac{P + G}{1000}$.

131. Hirsch hat das von Wittstock construirte Gewichtsaraeometer verbessert und ein Normalaraeometer construirt, das nach allen Richtungen empfehlenswerth ist. Dasselbe besteht aus drei Spindeln gleicher Form und Grösse, einem Gewichtseinsatze nebst Pincette, einem Thermometer und einem Glascylinder. Die Glasspindeln gestatten die Bestimmung des specifischen Gewichtes von 0·650 bis etwa 2·300. Die leichteste Spindel ist für Flüssigkeiten von 0·650—1·000 benützbar, die mittlere Spindel dient für Flüssigkeiten von 1·000—1·400, die schwerste von 1·400 an aufwärts. Demgemäss beträgt das absolute Gewicht der leichtesten Spindel 650, das der mittleren 1000 und das der schwersten 1400 Gewichtseinheiten, und da die Gewichtseinheit 0·040 Gramme ist, so wiegt die erste Spindel (650 × 0·04) = 26, die zweite (1000 × 0·04) = 40, und die dritte (1·400 × 0·04) = 56 Gramme; die von jeder Spindel verdrängte Flüssigkeitsmenge beträgt 40 Cubikcentimeter. Die leichteste Spindel sinkt in Wasser von 15° bis zur Marke, wenn sie mit 350 Gewichtseinheiten belastet wird, die mittlere Spindel muss unbelastet bis zur Marke in Wasser von 15° einsinken, die unbelastete schwerste Spindel sinkt bei derselben Temperatur in einer Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1·400 bis zur Marke ein. Normalaraeometer von Hirsch.

Die Gewichte bestehen aus Einsatzgewichten von Messing mit den Abstufungen 200, 100 und 50 und aus Blechgewichten mit den Abstufungen 20, 10, 5, 2, 1, 0·5 nach Gewichtseinheiten. Weniger bewegliche Flüssigkeiten, Glycerin von 1·230, Schwefelsäurehydrat, brauchen zur richtigen Einstellung einige Zeit, Glycerin 2—3 Minuten. Die Richtigkeit der Gewichte lässt sich, so wie das richtige Gewicht der Spindeln, mit der Präcisionswage leicht controliren. Die Einsatzgewichte müssen 8, 4, 2 Grammen, die Blechgewichte 0·8, 0·4, 0·2, 0·08, 0·04, 0·02 Grammen entsprechen.

Messen.

132. Das genaue Abmessen von Flüssigkeiten ist durch die so sehr entwickelten Methoden der Titriranalyse eine auch im pharmaceutischen Laboratorium häufig vorzunehmende Operation geworden. Die Herstellung genauer Messgefässe und deren Prüfung ist ein unabweisbares Bedürfniss. Die Genauigkeit der Messung hängt jedoch nicht blos von dem richtigen Messapparate, sondern auch von dessen zweckentsprechender Handhabung ab. Es ist sonach die Würdigung beider geboten.

Die für chemische Zwecke angefertigten Messgefässe haben insgesammt das metrische System zur Grundlage. Als Masseinheit gilt das Cubikcentimeter; für bestimmte Aufgaben müssen Messgeräthe vorhanden sein, welche noch $\frac{1}{10}$ Cubikcentimeter abzumessen gestatten. Messgefässe.

Zur Vornahme der Flüssigkeitsmessungen dienen graduirte Glasgefässe der verschiedensten Art und Form. Sie müssen so calibrirt sein, dass sie entweder nur das Abmessen einer bestimmten Flüssigkeitsmenge ermöglichen — Vollmasse — oder dass sie das Messen beliebiger Flüssigkeitsmengen — grössere oder kleinere — gestatten — Apparate mit fortlaufender Scala. Die üblichsten Messgefässe der ersten Art sind die Masskolben und Pipetten, jene der zweiten Art die Masscylinder und Büretten (Tropfgläser).

Bei dem Gebrauche der Messgefässe ist es wichtig zu wissen, ob sie auf Einguss oder auf Ausguss graduirt sind, d. h. ob das Gefäss, bis zur Marke gefüllt, so viel Flüssigkeit fasst, als angegeben ist, oder ob das bis zur Marke gefüllte Gefäss beim Entleeren die angegebene Menge Flüssigkeit liefert. Die Masskolben und -Cylinder sind gewöhnlich auf Einguss, die Pipetten und Büretten auf Ausguss gestellt. Entleert man erstere, so erhält man nicht das angegebene volle Mass, sondern etwas weniger, weil die Benetzung der Gefässwandung einen Theil

der Flüssigkeit zurückhält. Sollen derartige Gefässe das volle Mass beim Entleeren liefern, so dürfen sie nicht trocken geaicht sein, d. h. es muss die Flüssigkeitsmenge, die zur Benetzung der Gefässwand in Anspruch genommen wird, bei der Graduirung berücksichtigt werden. Das Gefäss soll, wie man sagt, auf den Ausguss geaicht sein. Die deshalb nöthige, streng genommen, mit der Natur der zu messenden Flüssigkeit und Temperatur variable Correctur, kann indess bei Einhaltung desselben Modus der Entleerung für alle in der Massanalyse vorkommenden Lösungen und Temperaturen als constant angesehen und auf die Benetzung der Gefässwand mit Wasser bezogen werden. Die Wärmeausdehnung des Glases, je nach den Temperaturen, unter welchen die Aichung vorgenommen wird, ist so gering, dass sie für die Zwecke der volumetrischen Analyse, welche die Messung einer künstlich erwärmten oder gekühlten Lösung kaum je erheischt, vernachlässigt werden darf.

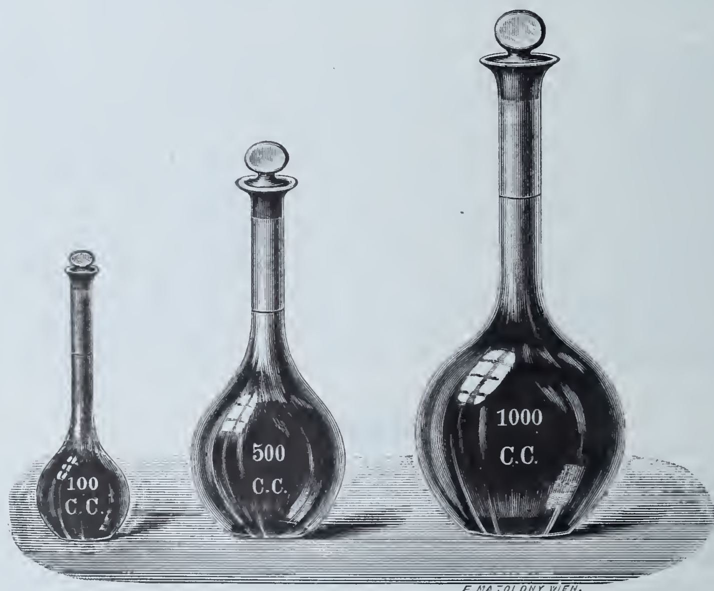


Fig. 15.

Messkolben und Messcylinder. 133. Eine zweckmässige Form für Messkolben und Messcylinder ist aus beistehenden Figuren 15 und 16 ersichtlich. Bei den Kolben ist darauf zu sehen, dass ihr Hals nicht zu weit sei, damit der Ablesungsfehler geringer werde. Des leichteren Absehens wegen ist es auch zweckmässig, die Marke nicht durch einen Strich anzudeuten, sondern rund um den Kolbenhals zu ziehen, indem sie so zugleich auch dazu dienen kann, der Gefässachse und dem ablesenden Auge die richtige Stellung zu sichern. Eine ein kleines Intervall ober- und unterhalb der Marke deckende Cubikcentimeterscala anzubringen, ist deshalb zu empfehlen, weil dadurch das Ablesen kleiner Abweichungen vom Normalvolum ermöglicht ist. Um einen Messkolben gelegentlich auch zum Ausmessen benützen zu können, ermittelt man ein- für allemal das Gewicht und damit zugleich das Volum von Wasser, welches bei einer bestimmten Art der Entleerung an der Kolbenwandung hängen bleibt, indem man den benetzten und den sorgfältig getrockneten Kolben wiegt und die Gewichtsdifferenz als Gewicht, beziehungsweise Volum des von der Kolbenwandung zurückgehaltenen Wassers in Rechnung bringt und notirt.

Die üblichsten Grössen für Messkolben sind die für 100, 250, 500 und 1000 Cubikcentimeter.

Um graduirte Kolben auf ihre Richtigkeit zu prüfen, bringt man dieselben vollkommen gereinigt und getrocknet auf die Wage, legt so viel Gramme zu, als der Kolben Cubikcentimeter Wasser fasst und stellt dann durch Auflegen von Tara an der anderen Wagschale das Gleichgewicht her. Ist dies geschehen, so wird der Kolben mit Wasser gefüllt, wobei jede Benetzung des über der Marke befindlichen Theiles des Halses vermieden werden muss, bringt nach Entfernung der Zulegegewichte den gefüllten Kolben auf die Wagschale und bemerkt, ob nach Auslösung der Wage die Zunge dieselbe Einstellung wie bei der Tarirung zeigt. Ist dies der Fall, so ist die Graduirung für die Temperatur, bei welcher die Probe angestellt wurde, richtig. Sinkt die die Tara haltende Schale, so zeigt die Marke ein zu kleines, steigt sie, ein zu grosses Volum an. Das Auflegen von Gewichten bis zur Herstellung des Gleichgewichtes auf die eine oder die andere Wagschale gibt die Grösse des Fehlers zu erkennen.



Fig. 16.

Da 1 Cubikcentimeter Wasser nur bei 4^0 1 Gramm wiegt, so muss sich bei anderen Temperaturen das Gewicht ändern, so dass z. B. 1 Liter Wasser bei 15^0 nicht mehr 1000 Gramme, sondern nur 999·15 Gramme wiegt. Auf diesen Umstand muss sowohl beim Anfertigen wie beim Prüfen der Messgefässe Rücksicht genommen werden. Würde also beim Prüfen eines Halblitergefässes, das bei 15^0 C. geaicht wurde, die dasselbe tragende Wagschale mit 500 Grammen beschwert werden, so müsste das mit Wasser bis zur Marke gefüllte Gefäss zu leicht befunden werden, denn die Dichte des Wassers bei dieser Temperatur ist gleich 0·99915, und 500 Cubikcentimeter wiegen demnach 499·595 Gramme und nicht, wie unrichtig angenommen, 500·00 Gramme.

Noch muss darauf hingewiesen werden, dass beim Abwägen grösserer Messgefässe auch die pag. 50 und 58 erörterte Reduction auf den leeren Raum beachtet werden muss.

Die unvermeidlichen Fehler beim Messen und Wägen bedingen es, dass selbst die sorgfältigsten Verfahrungsarten beim Graduiren und Prüfen Gewichtsdifferenzen ergeben, die bei Literkolben 0·300, beim Halbliter 0·120, beim Viertelliter 0·080 Gramme betragen können, um welche herum auch die vorbezeichneten Gewichtsmengen schwanken dürfen. Man darf einen Literkolben als richtig graduirt ansehen, wenn er bei 15^0 nur 999·00—998·85 Gramme Wasser fasst. Ungenauere Resultate geben die auf Ausguss graduirten Messkolben, weil die an den Wandungen haftende Flüssigkeit nicht jedesmal die gleiche ist.

Die Cylinder dienen entweder zum Mischen oder Abmessen von Flüssigkeiten und sind, um sie für verschiedene Fälle benützen zu können, je nach ihrer Grösse von 1 : 1 oder 5 : 5 oder 10 : 10 Cubikcentimeter graduirt. Wegen der beträchtlichen Grösse des Querschnittes bedingen diese Cylinder beim Gebrauche namhaftere Ungenauigkeiten bei der Abmessung als die Kolben und Pipetten. Bei Litercylindern kann der Abmessungsfehler 1 Cubikcentimeter und auch mehr betragen.

134. Zum Abmessen kleinerer Flüssigkeitsmengen von 100 Cubikcentimeter abwärts dienen die Pipetten, die entweder blos zum Abmessen eines bestimmten Volumes dienen, Vollpipetten, oder die das Abmessen von Theilen eines Gesammtvolumens gestatten, Messpipetten. Durch letztere Einrichtung kommen die Messpipetten den Büretten nahe und können durch diese ersetzt werden, so dass Alles, was bei den Büretten erörtert werden wird, auch auf die Messpipetten Bezug Pipetten.

hat. Nur möge hier darauf hingewiesen werden, dass die genaue Handhabung einer Messpipette schwieriger ist, als die einer Bürette und dass daher die Abmessungen leichter fehlerhaft werden können.

Die Vollpipetten bestehen aus einem engeren Saugrohre und einem weiteren Behälter, der entweder direct in einen nicht zu engen Auslauf mündet oder aber ein längeres Auslaufrohr besitzt. Am Saugrohre ist die Marke angebracht. Die Vollpipetten müssen auf den Ausfluss geaicht sein. Sie werden in verschiedenen Grössen von 100 Cubikcentimeter abwärts hergestellt. Die grösseren haben die Fig. 18, die kleineren die Fig. 17 dargestellte Form. Die mit der Marke versehene Saugröhre muss in dem Verhältnisse enger genommen werden als kleinere Flüssigkeitsmengen damit abzumessen sind.

Beim Entleeren der Pipetten kommen einige Umstände in Betracht, die auf die Menge der entleerten Flüssigkeit nicht ohne Einfluss sind. Selbstverständlich muss bei der Entleerung einer Pipette dasselbe Verfahren eingehalten werden, welches bei der Aichung befolgt wurde. Lässt man eine Pipette abfliessen, so sammelt sich alsbald nach der Entleerung an der Ausflussöffnung ein Tropfen an, der sich loslöst, aber es bleibt in der feineren Mündung eine kleine Flüssigkeitsmenge zurück, die man beim Abstreifen an die Gefässwand wohl grösstentheils entfernen kann; bläst man in die Pipette, so lässt sich die zurückgehaltene Flüssigkeit fast völlig entleeren. Es ist klar, dass beim Abmessen von Flüssigkeiten Ungenauigkeiten entstehen müssen; wenn man beim Entleeren das einemal die Pipette nur abtropfen lässt, das anderemal aber der Tropfen abgestreift oder ausgeblasen wird. Es sollte also bei den Pipetten bemerkt sein, ob sie auf das Ablaufen oder auf den Abstrich oder auf das Ausblasen geaicht sind. Der letztere Vorgang bedingt die grössere Ungenauigkeit und werden daher die Pipetten kaum mehr in dieser Art geaicht. Die grösste Constanz im auslaufenden Volum erzielt man dadurch, dass man die Flüssigkeit bei senkrechter Stellung der Pipette ganz *von selbst* in senkrechter Stellung ausfliessen lässt und den an der Spitze hängenden Tropfen durch *einmaliges Abstreifen* an der benetzten Wand des Aufnahmegefässes zum Abfluss bringt. In dieser Art wird gegenwärtig allgemein vorgegangen. Pipetten mit weiterer Abflussmündung sind nur auf Ablauf mit Abstrich graduirt.

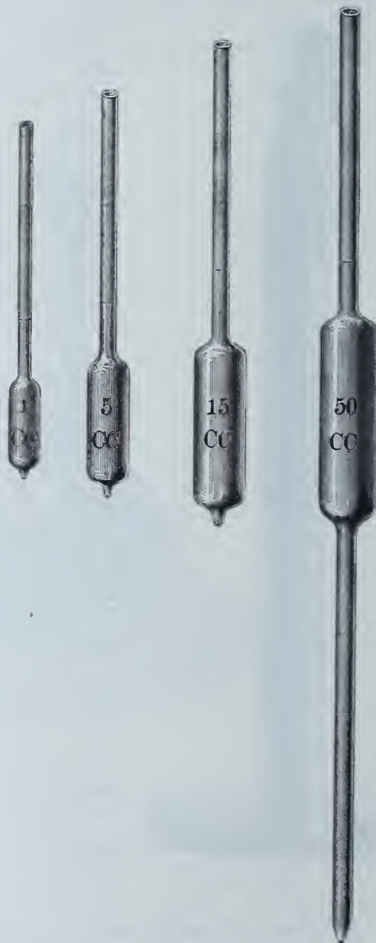


Fig. 17. Fig. 18.

Die Prüfung der Pipetten auf ihre Richtigkeit wird in gleicher Art wie die der Messkolben vorgenommen.

Man bringt ein Becherglas von entsprechender Grösse auf die eine Wagschale, gibt das nach dem Pipetteninhalt berechnete Gewicht in Grammen dazu und tarirt, bis das Gleichgewicht hergestellt ist, sodann lässt man die bis zur Marke mit destillirtem Wasser von der bestimmten Temperatur gefüllte Pipette in's Becherglas fliessen, entfernt die Zulegegewichte und bemerkt, ob das Gleichgewicht der Wage erhalten ist, wenn nicht, stellt man dasselbe durch Zulegegewichte her. Der Betrag

der letzteren lässt unter Berücksichtigung der durch die Versuchstemperatur bedingten Abweichungen erkennen, inwieweit die Graduirung richtig ist.

135. Von den zahlreichen nunmehr empfohlenen Constructionen für Büretten ist noch immer die allgemein verwendbarste und zweckmässigste die von dem Erfinder der exacten Titrirmethode benützte Gay-Lussac'sche Bürette. Fig. 19. An das innen 16—18 Millimeter weite Messrohr ist unten das enge Ausgussrohr angesetzt, welches hart an ersterem in die Höhe läuft und oben umgebogen an dem etwas verjüngten Ende glatt abgeschliffen ist. Die in Halbe- oder auch Fünftel- und bei engerem Caliber wohl auch in Zehntelcubikcentimeter getheilte Scala beginnt etwa 2—3 Centimeter unterhalb des Ausflussrohres und ist von oben nach unten numerirt. Um das Abbrechen der Ausflussröhre thunlichst zu hindern, bringt man an ihrem oberen Ende in den von ihr und dem Messrohr gelassenen Zwischenraum einen weichen Keil von Kork oder einer anderen elastischen Substanz und befestigt ihn mittelst eines feinen Platindrahtes, dessen Oese das Ausflussrohr umfasst, an dem Körper des Instrumentes. Büretten: von Gay-Lussac;



Fig. 19.

Zum Gebrauche füllt man die gereinigte Bürette erst mit etwas Titreflüssigkeit und schwenkt sie damit aus. Hierauf wird sie bis zum Nullpunkte gefüllt und das Niveau genau eingestellt. Nachdem der Rand des Ausgussrohres durch Einreiben mit etwas Fett unbenetzbar gemacht ist, fasst man die Bürette, lässt durch vorsichtiges Neigen den Inhalt je nach Bedürfniss rascher oder langsamer in die zu analysirende Flüssigkeit fliessen oder eintröpfeln. Bei einiger Uebung fliesst kein Tropfen mehr aus, als man will; alle Raffinements, die man zur besseren Regelung des Ausflusses vorgeschlagen hat, sind überflüssig. Zur Bestimmung des verbrauchten Volumens lässt man die Bürette in dem dafür bestimmten Holzfusse stehen, bis das Niveau constant geworden ist, und liest dann ab.

Geissler hat die Gay-Lussac'sche Bürette derart abgeändert, dass er das Ausgussrohr in's Messrohr verlegt, so dass nur dessen mit dem Massrohre verschmolzene schnabelförmige Mündung sich ausserhalb befindet. In entgegengesetzter Richtung ist das Messrohr oben in einen stumpfen Winkel umgebogen, um das Ueberfliessen des Inhaltes bei zu starker Neigung des Instrumentes zu hindern. Durch diese Abänderung ist allerdings das Abbrechen der Ausflussröhre hintangehalten, aber das Zusammenfliessen des Inhaltes der Bürette und damit das sichere Ablesen des Flüssigkeitsniveaus erschwert. von Geissler;

136. Durch Einfachheit in der Construction zeichnet sich die Mohr'sche Bürette, Fig. 20, aus. Sie besteht aus einer graduirten Röhre, an deren unterem verjüngten Ende mittelst eines Kautschukschlauches ein kurzes, conisch zugespitztes Abflussrohr angesetzt ist. Der Verschluss wird am Kautschukrohr mittelst einer federnden, beim Drucke auf die Knöpfe sich öffnenden Klemme aus Messingdraht — Quetschhahn — hergestellt. von Mohr.

Die Messröhre soll nicht von zu weitem Caliber sein und ihre Weite im Lichten nicht viel mehr über 10—15 Millimeter betragen, besonders wenn die Theilung nicht blos ganze und halbe, sondern auch Fünftel- und Zehntelcubikcentimeter umfassen soll. Die obere Mündung der Röhre wird zweckmässig trichterförmig erweitert, um das Eingiessen der Messflüssigkeiten zu erleichtern. Das untere ver-

jüngte Ende wird an der eingezogenen Stelle zweckmässig entweder bauchig aufgeblasen oder mindestens der Rand ausgebogen, damit der daran gesteckte Kautschukschlauch festen Halt bekomme; in gleicher Art soll auch das Abflussröhrchen befestigt sein. Das zwischen beiden Rohrenden befindliche freie Kautschukrohr soll nicht länger sein als zum Abschluss durch den Quetschhahn erforderlich ist. An die quetschenden Drahtstücke sollen etwas breitere Metallplättchen angelöthet werden, um das Abquetschen des Kautschuks durch die zu kräftige Federwirkung der Klemme zu verhindern.

Bei guter Elasticität des Quetschhahnes hat man es ganz in seiner Macht, durch stärkeren oder schwächeren Druck das Abfliessen der Titrelösung im Strahle oder tropfenweise zu bewirken. Beim Füllen der Mohr'schen Pipette ist darauf Bedacht zu nehmen, dass alle Luft aus dem freien Theile des Kautschukrohres und auch des Abflussrohres entfernt werde, indem sonst beim Gebrauche die Luft von der Flüssigkeit vorgedrängt werden würde und die Ablesung um den Betrag des Luftvolumens zu gross ausfallen müsste. Da beim Füllen dieser Bürette von oben es leicht geschehen kann, dass sich im verengten Theile der Röhre eine Luftblase verfängt, die selbst bei geöffnetem Quetschhahn nicht sogleich vorgedrängt und entfernt wird, so ist es räthlicher, die obere Bürettöffnung mit einem durchbohrtem Kork, in dem ein Saugrohr eingefügt ist, zu schliessen, die Ausflussmündung in ein Gefäss, das die Flüssigkeit enthält, einzutauchen und sodann bei gelüftetem Quetschhahn so viel Flüssigkeit aufzusaugen, dass der verengte Theil der Messröhre und ein Theil der letzteren gefüllt wird. Nach Schliessung des Quetschhahnes ist die weitere Füllung von oben zu bewirken.

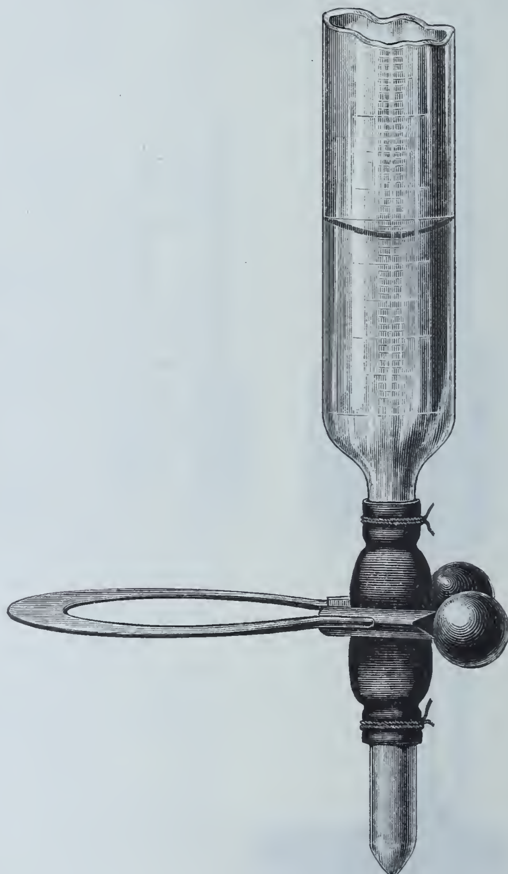


Fig. 20.

Die Quetschhahnbürette bedarf beim Gebrauch eines Halters, der in ein feststehendes Stativ lothrecht eingestellt ist. Fig. 21.

Die Gay-Lussac'sche und die Geissler'sche Bürette können bei jeder Art Flüssigkeit gebraucht werden.

Die Mohr'sche Bürette dagegen eignet sich nur zur Aufnahme von Flüssigkeiten, die den Kautschuk nicht angreifen, darf also für übermangansaure jod- oder bromhältige Lösungen u. dgl. nicht verwendet werden. Als Normaltemperatur sind für die Mohr'sche Bürette 14° R. = 17·5° C. zu Grunde gelegt.

Prüfung der Büretten.

137. Die Graduirung der Büretten lässt nicht selten an Genauigkeit viel zu wünschen übrig, so dass man in Gefahr ist, bei der Massanalyse Fehler zu begehen, die grösser sind als die durch die chemische Reaction bedingten Ungenauigkeiten. Die Prüfung der Büretten auf ihre richtige Graduirung ist daher um

so wichtiger, als dieselben von allen volumetrischen Apparaten die unentbehrlichsten und häufigst gebrauchten sind. Es ist daher auch nöthig, für die Büretten Correctionstabellen anzulegen. Die Prüfung wird derart vorgenommen, dass man die Bürette mit Wasser von der Normaltemperatur füllt und dasselbe nach und nach in Portionen von 2—5 Cubikcentimeter in ein tarirtes Kölbchen auslaufen lässt. Durch Wägung dieser Wassermengen erfährt man den wahren Inhalt der Bürette zwischen den abgelesenen Theilstrichen. Je kleinere Portionen gemessen und gewogen werden, desto genauer ist die Prüfung. Die Differenz der abgelesenen und vom Nullstriche an gefundenen Wassermengen ist die Correctur für die betreffende Stelle. Die Wägungen brauchen nur auf Milligramme genau zu sein. An Stelle des Wägens kann ein Messen der zwischen zwei Theilstrichen wirklich vorhandenen Wassermengen Platz greifen, wenn man ein genaues Normalmass zur Verfügung hat.



Fig. 21.

138. P. Casamajor hat, um die Richtigkeit der Messgefässe, namentlich in Bezug auf ihre Gewichte zu prüfen (wobei das Gewicht der sie erfüllenden Wassermengen bei der Normaltemperatur bestimmt und auf den leeren Raum bezogen werden muss) für die Normaltemperatur von 15° die untenstehende Tabelle zur Verificirung der Messgefässe entworfen, um bei Temperaturen zwischen 4—45° eine Controle vornehmen zu können. Die Columne 2 gibt für die Temperaturen 4 — 45° das auf den luftleeren Raum reducirte Gewicht der Wassermenge an, die ein Glasgefäss bis zur Marke ausfüllt, welches bei 15° 100 Cubikcentimeter fasst. Columne 3 gibt, um auch noch die Reduction auf den luftleeren Raum zu sparen, das bei Normalbaromterstand mit Messinggewichten in Luft direct zu beobachtende Gewicht dieser betreffenden Wassermengen an. Correcturen.

Der Gebrauch dieser Tabelle ist einfach. Wird die Richtigkeit eines Messgefässes innerhalb einer zwischen 4—45° liegenden Temperatur durch Auswägen seines Inhaltes nach Cubikcentimetern ermittelt, so findet man das der Versuchstemperatur entsprechende Gewicht des abgewogenen Volumens, indem man in der Tabelle die dieser Temperatur in der 3. Columne beigesetzte Gewichtsmenge mit der Anzahl der abzuwägenden Cubikcentimeter Wasser multiplicirt und das erhaltene Product durch 100 dividirt. Wäre z. B. eine für 20 Cubikcentimeter graduirte Pipette zu prüfen und die Prüfung bei einer Temperatur von 21° vorgenommen worden, so ergibt sich aus der Tabelle für 21° das Gewicht von 100 Cubikcentimeter Wasser = 99·7024, somit 100 : 99·7024 = 20 : $\times$ = 19·940 Gramme. Die bei der directen Wägung erhaltene Zahl soll mit dieser bei richtiger Graduirung zusammenfallen.

° C.	Gewicht auf den luftleeren Raum reducirt	Gewicht bei 760 mm Barometerstand	° C.	Gewicht auf den luftleeren Raum reducirt	Gewicht bei 760 mm Barometerstand	° C.	Gewicht auf den luftleeren Raum reducirt	Gewicht bei 760 mm Barometerstand
4°	99·9712	99·8595	18°	99·8640	99·7578	32°	99·5390	99·4377
5°	99·9723	99·8610	19°	99·8462	99·7404	33°	99·5097	99·4087
6°	99·9735	99·8626	20°	99·8273	99·7280	34°	99·4793	99·3787
7°	99·9723	99·8618	21°	99·8075	99·7024	35°	99·4479	99·3476
8°	99·9702	99·8601	22°	99·7869	99·6821	36°	99·4155	99·3155
9°	99·9662	99·8565	23°	99·7654	99·6610	37°	99·3723	99·2726
10°	99·9604	99·8512	24°	99·7431	99·6390	38°	99·3482	99·2488
11°	99·9532	99·8444	25°	99·7200	99·6163	39°	99·3114	99·2124
12°	99·9446	99·8362	26°	99·6960	99·5927	40°	99·2777	99·1790
13°	99·9348	99·8268	27°	99·6716	99·5686	41°	99·2412	99·1428
14°	99·9237	99·8161	28°	99·6465	99·5439	42°	99·2040	99·1060
15°	99·9113	99·8041	29°	99·6211	99·5189	43°	99·1660	99·0682
16°	99·8965	99·7896	30°	99·5945	99·4926	44°	99·1272	99·0298
17°	99·8818	99·7753	31°	99·5674	99·4658	45°	99·0877	98·9906

Ablesen.

139. Damit die Abmessungen die Genauigkeit des Abwägens erreichen, ist nebst genauen Messgefässen auch ein richtiges Absehen an der Marke erforderlich. Zuvörderst muss als Regel gelten, das Ablesen, namentlich auf Röhren, erst dann vorzunehmen, wenn die Flüssigkeit von den Gefässwandungen vollkommen zusammengelaufen und das Niveau constant geworden ist. Dies erfolgt bei Büretten innerhalb ungefähr dreier Minuten. Eine jede Marke bezeichnet den ihr zugehörigen Flüssigkeitsstand derart, dass sie angibt, wo bei lothrechter Stellung der Gefässachse die den tiefsten Punkt des concaven Meniscus einschliessende Horizontalebene die Glasfläche schneidet. Hieraus ergibt sich für die Ablesung eines Niveaus die Regel, das Gefäss in der grössten, ein deutliches Sehen noch ermöglichenden Entfernung lothrecht aufzustellen und mit dem einen Auge in genau horinzontaler Richtung nach dem Meniscus hinzusehen. Derselbe erscheint dann als ein sichelförmig gekrümmter, etwas verwaschen aussehender Streifen, dessen untere Grenzlinie noch deutlich bei guter Beleuchtung erkennbar ist. Der wirkliche oder gedachte Theilstrich, der die genannte Linie scheinbar tangirt, gilt als Niveaustand.

Diese Art Ablesung ist jedoch bei undurchsichtigen Lösungen nicht anwendbar. Beim Abmessen solcher muss man nach der oberen Grenzlinie des Meniscus visiren, das leicht gelingt, wenn man bei auffallendem Lichte dicht vor einem weissen Hintergrund beobachtet.

Lösung.

Wärmeverhältnisse.

140. Wird ein Körper in einer Flüssigkeit ohne Aenderung seiner chemischen Eigenschaften zu einer in allen Theilen homogenen, gleichfalls dem tropfbarflüssigen Zustande angehörenden Masse gleichmässig vertheilt, so erhält man eine Lösung. Je nachdem der gelöste Körper fest, flüssig oder gasförmig ist, unterscheidet man die Lösung in engerem Sinne, die Mischung und die Absorption. Findet die Verflüssigung eines festen Körpers unter Vermittlung einer Flüssigkeit statt, die mit dem Körper eine chemische Verbindung eingeht, wobei der Körper sowohl, als ein Theil des Lösungsmittels seine Eigenschaften einbüsst und die neu entstandene Verbindung im Ueberschusse der Flüssigkeit zur Lösung kommt, so pflegt man diesen Vorgang als chemische Lösung zu bezeichnen. Im Allgemeinen beobachtet man, dass das Auf-

lösen eines starren Körpers unter Wärmeabsorption erfolgt. Diese kann so beträchtlich werden, dass die Herstellung solcher Lösungen geradezu als Mittel zur Erzeugung niederer Temperaturen — zu Kältemischungen — benützt werden kann. Insbesondere sind es Salze, Schwefelcyankalium, salpetersaures Ammonium, Chlorcalcium, Chlornatrium, welche beim Lösen in schmelzendem Schnee u. d. gl. niedere Temperaturen erzeugen. Die Grenzen ihrer Wirkung hängen ab von dem Gefrierpunkte der erhaltenen Lösung. Findet bei der Lösung Wärmeentwicklung statt, so ist mit Sicherheit zu rechnen, dass anderweitige chemische Processe, z. B. Krystallwasserbindung u. d. gl., gleichzeitig stattfinden, welche die grössere Wärmeentwicklung veranlassen. Weitaus die Mehrzahl der Salze löst sich unter Wärmebindung, es gibt jedoch auch Salze, welche selbst bei ihrem grössten Krystallwassergehalt unter Wärmeentwicklung sich lösen. Mit Ausnahme der Ammoniumverbindungen erleiden die meisten Salze beim Lösen eine Contraction. Diese ist nur zum Theile durch Bindung von Wassermolecülen als Krystallwasser bedingt, denn auch Krystallwasser hältige Salze erfahren ein solche, die im Allgemeinen allerdings geringer als die durch Krystallbildung bedingte ist. Auch beim Verdünnen einer concentrirteren Lösung tritt eine Contraction und Abnahme der specifischen Wärme ein. Es ist bemerkenswerth, dass die Lösungen meist weniger Wärme zu gleicher Erwärmung bedürfen, als ihre Bestandtheile, ja häufig sogar weniger als das in der Lösung enthaltene Lösungsmittel, das Wasser, für sich erwärmt, verlangen würde.

141. Die Ausdehnung der Lösungen beim Erwärmen wird um so gleichmässiger, je concentrirter, und sie nähert sich der des Wassers umsomehr, je verdünnter sie sind. Doch entspricht die Ausdehnung keineswegs dem arithmetischen Mittel, wie sich dasselbe aus der Ausdehnung einer concentrirteren und der einer verdünnteren Lösung oder des Lösungsmittels, selbst berechnet: Bei manchen Salzlösungen ist die Ausdehnung grösser, bei anderen kleiner, als die des Wassers. Aenderung der Volumverhältnisse.

142. Das Auflösungsvermögen von Flüssigkeiten für verschiedene starre Körper ist sehr verschieden. Es ist abhängig von der Natur des zu lösenden Körpers und des Lösungsmittels, von der Temperatur und von der Anwesenheit bereits gelöster Körper. Manche Körper, wie z. B. viele Salze, werden nur von Wasser gelöst, dagegen wenig oder gar nicht von Alkohol, Aether, Chloroform, andere dagegen, namentlich viele organische Verbindungen, sind nur in den letztgenannten Flüssigkeiten löslich, nicht in Wasser. Ob ein Körper rasch oder langsam von demselben Lösungsmittel aufgelöst wird, hängt nebst der Temperatur, von der Form, von der Dichtigkeit der Masse, von der mehr oder weniger vortheilhaften Berührung des Körpers mit der Flüssigkeit, sogar von der Natur der einzelnen Krystallflächen ab. Löslichkeit

Die Menge eines Körpers, welche von einem Lösungsmittel zu einer homogenen Flüssigkeit gelöst wird, ist nach der Natur des Körpers eine sehr verschiedene. Stoffe, von denen sich nichts oder nur eine kaum nachweisbare Spur löst, nennt man unlösliche (z. B. schwefelsaures Baryum, Schwefel in Wasser). Je nachdem Stoffe in kleiner oder grösserer Menge aufgelöst werden, unterscheidet man schwer und leicht lösliche, richtiger wenig oder viel lösliche Substanzen. Stoffe, die an der Luft durch Anziehung von Feuchtigkeit sich verflüssigen, nennt man deliquescirende oder hygroskopische.

143. Die Menge, welche ein Lösungsmittel von einem Körper bei einer bestimmten Temperatur aufnehmen kann, ist eine genau bestimmte. Die aufgenommene Menge des zu lösenden Körpers, auf 100 Gewichtstheile des Lösungsmittels berechnet, gibt den Löslichkeitscoefficienten des Körpers; dieser ist z. B. für Kochsalz bei 100^0 gleich 39, weil 100 Theile Wasser bei 100^0 39 Theile Kochsalz zu lösen vermögen. Enthält eine Lösung so viel eines Körpers, als sie bei der gegebenen Temperatur überhaupt aufzunehmen vermag, so ist sie gesättigt. Ist eine unzureichende Menge des Körpers mit dem Lösungsmittel in Berührung, so wird er sich vollständig lösen und eine ungesättigte Lösung bilden. Lösungscoefficient.

Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit.

144. Im Allgemeinen wächst mit steigender Temperatur die Löslichkeit und vergrössert sich der Lösungscoefficient des zu lösenden Körpers. Es ist jedoch die Zunahme der Löslichkeit für die verschiedenen Körper und deren Lösungsmittel sehr ungleich. Bei einigen Salzen ist dieselbe der Temperatur proportional, so z. B. ist der Lösungscoefficient des Chlorkaliums bei 0^0 28·5; für je 20^0 wächst derselbe um die constante Grösse 5·48. Bei den meisten Salzen jedoch wächst die Löslichkeit rascher, als die Temperatur zunimmt, so lösen 100 Theile Wasser von 0^0 13·32, bei 20^0 31·70, bei 40^0 63·97 und bei 60^0 110·33 Theile salpetersaures Kali auf.

Fällt der Schmelzpunkt einer festen Substanz innerhalb der Lösungstemperatur, bei welcher die Aenderung des Aggregatzustandes eintritt, so bemerkt man bei dieser Temperatur keine sprungweise Aenderung der Löslichkeit. Wallrath, Paraffin schmelzen unter dem Siedepunkt des Alkohols, ihre Löslichkeit ist jedoch unter und über dem Schmelzpunkt eine sich stetig ändernde, und scheint sonach das Flüssigwerden einer Substanz an sich dessen Löslichkeit nicht zu vergrössern.

Eine Anzahl von Substanzen, darunter insbesondere Verbindungen des Calciums, Magnesiums und der reinen Erdmetalle, Zinksalze mit organischen Säuren, zeigen eine geringere Löslichkeit im heissen als im kalten Wasser. Viele Salze scheiden sich aus ihren gesättigten wässerigen Lösungen, je nach der Temperatur, mit einer verschieden grossen Zahl von Krystallwassermolecülen aus. Bei manchen Salzen steigt die Lösungsfähigkeit bis zu einer bestimmten Temperatur und vermindert sich darüber hinaus derart, dass eine Ausscheidung von Salz eintritt. So liegt beim schwefelsauren Natrium das Maximum der Löslichkeit zwischen + 33 und 34^0, steigt die Temperatur der gesättigten Lösung, so findet Abscheidung eines wasserärmeren Salzes statt.

Uebersättigte Lösungen.

145. In der Wärme bereitete gesättigte Lösungen vieler Krystallwasser hältigen Salze zeigen, wenn sie vor Erschütterungen und vor Staub geschützt bleiben, die Eigenschaft auch nach dem langsam eingetretenen Erkalten, ohne Ausscheidung von einem Theile des gelösten Körpers, im flüssigen Zustande zu verharren. Man nennt solche Lösungen, da sie mehr Salz gelöst enthalten, als der herrschenden Temperatur entspricht, *übersättigt*. Die Ausscheidung des überschüssig gelösten Antheils oder auch das plötzliche Erstarren der ganzen Lösung, wird je nach der Beschaffenheit des die übersättigte Lösung bildenden Salzes, durch verschiedene Contactwirkungen hervorgerufen, durch Berührung mit einem fremden Körper, durch Einfallen von Staub, durch Eintragen von Partikelchen des nämlichen oder eines ihm isomorphen Salzes, durch Absprengen des zugeschmolzenen Glasgefässes, in dem die Lösung bereitet und aufbewahrt werde u. d. gl.

Wasserfrei krystallisirende Salze bilden keine übersättigten Lösungen. *Ohne Erwärmen* lassen sich übersättigte Lösungen mit Magnesiumsulfat, Natriumcarbonat und mit über 33^0 erwärmtem, nachher aber erkaltetem wasserfreiem Natriumsulfat erhalten.

Lösungsverhältnisse bei Salzgemischen.

Beim gleichzeitigen Lösen von mehreren Salzen in demselben Lösungsmittel treten sehr complicirte Sättigungs- und Löslichkeitsverhältnisse ein. Dabei kommt zu berücksichtigen, ob die Bestandtheile eines Salzgemisches beim Lösen zugleich auch eine chemische Umsetzung erfahren können oder nicht. Im letzteren Falle, also bei Salzen, welche entweder dieselbe Base und verschiedene Säuren oder umgekehrt dieselbe Säure und verschiedene Basen enthalten, kommen verschiedene Verhältnisse vor. Es behält keines der Salze seine ursprüngliche Löslichkeit. Dabei aber erhält man bei einer Gruppe von Salzgemischen, wenn man nur einen Ueberschuss der Salze ohne Rücksicht auf die Mengenverhältnisse anwendet, gesättigte und identische Lösungen, bei einer anderen Gruppe dagegen, und dies ist insbesondere der Fall bei Salzen mit gleichen Säuren und verschiedenen Basen, verdrängt das eine Salz das andere aus der Auflösung, es ist also die Lösung in ihrer Zusammensetzung abhängig von dem Mengenverhältnisse der im Ueberschusse vorhandenen Salze. Bei Gemischen von Salzen mit verschiedenen Säuren und Basen finden weitgehende Umsetzungen statt, derart, dass

unter bestimmten Temperaturverhältnissen vorausgesetzt werden kann, dass sämmtlich vorhandene Säuren und Basen nach Massgabe ihrer Affinitäten untereinander in Verbindung getreten sind, und darnach sich auch ihre Lösungsverhältnisse gestalten.

Die Vertheilung eines Körpers zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln ist von dem Volumverhältnisse der beiden Lösungsmittel unabhängig, hängt aber von der Concentration und der Temperatur ab. In verdünnten Lösungen vertheilen sich zwei gleichzeitig vorhandene Körper ebenso, als wenn jeder allein vorhanden wäre.

146. Die Kenntniss der Löslichkeit oder Unlöslichkeit verschiedener Körper ist von grösserer Wichtigkeit geworden. Die Bestimmung der Löslichkeit ist in vielen Fällen geeignet, über die Identität oder Verschiedenheit namentlich isomerer Verbindungen sich ein Urtheil zu bilden. Bei Substanzen, bei welchen Schmelz- und Siedepunktbestimmungen nicht ausführbar sind, bei welchen sehr oft die Krystallform nicht so ausgebildet ist, dass sie sicher erkannt werden kann, bietet die Bestimmung der Löslichkeit ein ausschlaggebendes Kriterium. Diese ist jedoch nur verwerthbar, wenn die dabei befolgte Methode genaue Resultate liefert. Nur in gesättigten Lösungen lässt sich das Verhältniss des Lösungsmittels zur Menge der gelösten Substanz bestimmt feststellen. So einfach nun die Herstellung solcher Lösungen und die Bestimmung der in denselben gelösten Substanz, zumal dann, wenn letztere nicht flüchtig, das Lösungsmittel dagegen flüchtig ist, auch erscheinen mag, so lehrt doch eine Vergleichung der Angaben über die Löslichkeit einer Substanz, dass nicht selten hierüber Differenzen bestehen, die grösser sind, als sie bei quantitativen Bestimmungen selbst sehr complicirter Stoffe je vorzukommen pflegen. So findet man z. B. für die Löslichkeit von Morphin in Chloroform das Verhältniss 1 : 60 und 1 : 175 angegeben, für die Löslichkeit von wasserfreiem Chinin in Wasser finden sich die Angaben 1 : 364 und 1 : 1667; nach den einen Angaben löst sich 1 Theil Chinin in 23, nach den anderen in 60 Theilen Aether, in 1·8 und 6·7 Theilen Chloroform. Sind auch die Ursachen so grosser Differenzen zum Theile auf die verschiedenen physikalischen Eigenschaften beim Bestehen von Isomerien und auf die Schwierigkeit, während der Versuchsdauer constante Temperaturen zu erhalten und zugleich einerseits übersättigte Lösungen zu vermeiden, anderseits völlig gesättigte Lösungen herzustellen, zurückzuführen, so liegt doch die Hauptursache in dem befolgten Verfahren und, wo statt Wasser andere Lösungsmittel in Anwendung kommen, in dem Grade der Reinheit, in welchem diese zur Verwendung kommen. Angeblich absoluter Alkohol enthält oft Wasser, Aether dagegen nebst diesem auch Alkohol, Aldehyd, Essigsäure u. d. gl., im Chloroform ist oft Alkohol enthalten. Wird bei dem zu lösenden und auf seine Löslichkeit zu prüfenden Körper unbeachtet gelassen, ob und mit welchem Krystallwassergehalt und in welchem Grade der Reinheit er zur Probe verwendet wurde, in der Annahme, dass ein geringer Procentgehalt an fremden Substanzen keinen erheblichen Einfluss auf das Resultat der Löslichkeitsbestimmung ausüben könnte, wird zugleich die Reinheit des Lösungsmittels nicht beachtet, so kann auch das Ergebniss kein richtiges sein.

Herstellung von Lösungen.

147. Zur Herstellung von, zu genauen Löslichkeitsbestimmungen geeigneten, Lösungen genügt es nicht, überschüssiges Salz mit dem Lösungsmittel bei höherer Temperatur in Berührung zu bringen, sodann die erhaltene Lösung bei constanter Temperatur einige Tage stehen zu lassen und dann in einem gemessenen Volum den Gehalt an Gelöstem festzustellen; es zeigt sich bei solchem Verfahren, dass der Gehalt der Lösung an gelöster Substanz oft nach Wochen noch nicht constant geworden ist, indem noch immer Salz herauskrystallisirt. Aus einer ruhig stehenden Salzlösung, in der keine durch Temperaturschwankungen erzeugte Strömungen vorkommen, sinkt nach längerem Stehen eine stärkere Lösung zu Boden und zeigen Krystalle desselben Salzes, das in der Lösung enthalten ist, das eigenthümliche Verhalten, dass auf bestimmten Flächen eine Ablagerung von Salz stattfindet, auf anderen nicht, derart, dass die Lösung in Bezug auf jene übersättigt erscheint, in Bezug auf diese nicht. Um constante und vor Allem vergleichbare Resultate zu erhalten, ist bei in höheren

Verfahren.

Temperaturen gesättigten Lösungen die Abscheidung der gelösten Substanz in grossen Krystallen zu verhindern und auch darauf zu sehen, dass die Abscheidung der gelösten Substanz nicht in niedrigerer Temperatur erfolge, als sie in dem Moment ist, in welchem die gesättigte Lösung für die Wägung genommen wird.

Nach V. Meyer. 148. Victor Meyer gibt für die Löslichkeitsbestimmung ein Verfahren an, mit dem in wenigen Stunden bei geringem Materialaufwande durchaus vergleichbare constante Resultate erhalten werden. Es ist folgendes. Die bezüglich ihrer Löslichkeit mit einander zu vergleichenden Substanzen werden in zwei gleich grossen 50—60 CC fassenden Reagensgläsern in heissem Wasser gelöst, sobald Lösung erfolgt ist, werden die Reagensröhren in ein geräumiges Becherglas mit kaltem Wasser gestellt und nun mit scharfkantigen Glasstäben der Inhalt der Reagensröhren so lange heftig umgerührt, bis derselbe die Temperatur des gleichfalls umgerührten Wassers im Becherglase angenommen hat. Man lässt das Ganze etwa zwei Stunden stehen, notirt die Temperatur des Wassers im Becherglase, rührt den Inhalt der zwei Röhren nochmals mit den Glasstäben heftig um, filtrirt dann sofort die für die Bestimmung erforderlichen Mengen (10—12 Gramme) durch trockene Faltenfilter in gewogene Tiegel, wägt die angesammelten Flüssigkeitsmengen und sodann die sorgfältig getrockneten Abdampfrückstände und bestimmt solcher Art die Mengen der in den abgewogenen Lösungen enthaltenen Substanz.

Bei diesem Verfahren fällt die überschüssige Menge der gelösten Substanz als Krystallmehl heraus und indem dieses mit der Lösung auf's Innigste gemischt wird, fehlt jede Bedingung zur Bildung übersättigter Lösungen, wodurch die Richtigkeit der Bestimmung ungenau werden könnte. Das Verfahren gibt Bestimmungen, in welchen die Temperaturdifferenz von einem Grade noch deutlich zum Ausdrucke kommt. Man kann den Rest der zur ersten Bestimmung verwendeten Flüssigkeit in Berührung mit dem ausgeschiedenen Krystallpulver etwa 24 Stunden sich überlassen und dann abermals in der angegebenen Weise denselben behandeln, wobei die Temperatur, unter welcher dieser Versuch ausgeführt wurde, zu notiren und das Resultat mit dem erst erhaltenen zu vergleichen ist. Für chlorsaures Kalium ergab sich der Löslichkeitscoefficient für die Temperatur von 18^0 zu 6·83 und 6·81, für 17^0 aber zu 6·68 und 6·67 Theilen.

Um Löslichkeitsbestimmungen auch für solche Körper ausführen zu können, deren Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur zu gering ist, empfiehlt V. Meyer einen Apparat, dessen Princip darauf beruht, das zur Herstellung der gesättigten Lösung erforderliche Gefäss, sowie das trockene Filter und das zur Aufnahme des Filtrats bestimmte Gefäss insgesammt in einem vom Dampfe des siedenden Wassers erwärmten Raume so unterzubringen, dass dabei sowohl das Filter als das Innere der Gefässe vor jeder Berührung mit dem Wasserdampfe geschützt bleibt. H. Köhler hat diesen Apparat derart modificirt, dass auch der Theil des Apparates, in welchem die Lösung bereitet wird, vom Zutritt der Luft ausgeschlossen wird und auch andere Lösungsmittel als Wasser benützt werden können. (Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chemie 1879, pag. 241.)

Lösungen von Gasen. 149. Die Aufnahme eines gasförmigen Körpers von einem tropfbar flüssigen oder auch festen Körper zu einem — wenigstens scheinbar — homogenen, tropfbar flüssigen oder starren Körper, wird Gasabsorption genannt. Das charakteristische Merkmal der Absorption besteht darin, dass die aufgenommene Gasmenge mit Temperatur und Druck stetig wechselt.

Nebst der physikalischen Absorption spricht man auch von einer chemischen, wenn äquivalente Mengen des gasförmigen und flüssigen Körpers zusammentreten, deren Verhältniss nach dem stöchiometrischen Gesetze nur sprungweise veränderlich ist.

Die Menge Gas, welche eine Flüssigkeit absorbiren kann, hat für gegebene Verhältnisse ein Maximum, bei dessen Aufnahme die absorbirende Flüssigkeit gesättigt heisst. Die zur Sättigung erforderliche Menge hängt von der Natur des Gases und des Absorptionsmittels ab. Den Absorptions-Coefficienten pflegt man sowohl

nach *Gewicht* als nach *Volum* auszudrücken. Letzteres ist das üblichere. Der Absorptions-Coefficient nach Gewicht gibt an, wie viel Gewichtstheile Gas von der Gewichtseinheit des Absorptionsmittels aufgenommen wird. Der Absorptions-Coefficient nach Volum gibt an, welches Volum, bei 0° und 760 Millimeter Quecksilberdruck gemessen, die Gasmenge einnehmen würde, welche von der Volumeinheit des Absorptionsmittels bei 760 Millimeter Quecksilberdruck, absorbirbar ist.

Abhängigkeit a) von der Temperatur, b) vom Drucke.

150. Die zur Sättigung erforderliche Gasmenge hängt auch von der Temperatur ab. Mit wenigen, innerhalb enger Grenzen bestehenden Ausnahmen wird bei höherer Temperatur weniger Gas absorbirt, als bei niederer. Einen bedeutenden Einfluss auf die Menge des absorbirten Gases hat der Druck, unter welchem die Absorption stattfindet. Für Flüssigkeiten lässt sich diese Abhängigkeit gesetzmässig feststellen. Die Menge Gas, welche eine Flüssigkeit bei gleichbleibender Temperatur zu absorbiren vermag, ist dem Drucke proportional, unter welchem das Gas steht. Unter Druck ist hier jener zu verstehen, den, nach vollendeter Absorption, das überschüssige, nicht absorbirte Gas auf die Flüssigkeit ausübt. Aus einem Gemenge von Gasen wird jeder Bestandtheil so absorbirt, als ob er allein mit der Flüssigkeit unter einem Drucke in Berührung stünde, der dem ihm im Gemenge zukommenden Partialdrucke gleich ist. Unter *Partialdruck* versteht man die Spannkraft, welche ein Gas ausüben würde, wenn es *allein* in dem vom Gasgemenge eingenommenen Raume vorhanden wäre. Diese Gesetzmässigkeit ist für die minder absorbirbaren Gase zutreffend, bei Gasen, deren Absorption eine sehr reichliche ist, so bei schwefliger Säure, Ammoniak, Chlorwasserstoff etc., sind die Abweichungen in niederer Temperatur sehr bedeutend, werden jedoch in höherer Temperatur geringer. Wasserdampf und Salzsäuregas in Berührung, verdichten sich geradeweg zur tropfbaren Flüssigkeit.

Einfluss gelöster fester Körper.

151. Durch Auflösen von Salzen, Zucker u. s. w. in Wasser wird dessen Absorptionsfähigkeit für Gase beträchtlich vermindert, und werden solche Substanzen in Flüssigkeiten gebracht, die Gase absorbirt enthalten, so macht sich eine Gasentwicklung bemerkbar. Reiner Alkohol absorbirt Luft in grösserer Menge als Wasser; beim Vermischen beider Flüssigkeiten stellt sich eine erhebliche Gasentbindung ein.

Beim Sättigen von Wasser mit Chlorgas tritt neben der physikalischen zugleich auch eine chemische Absorption ein. Bei Temperaturen unter 10° erfolgt Bildung von Chlorhydrat. Eine theilweise chemische — wenngleich leicht zersetzbare — Bindung tritt ein, wenn wässerige Lösungen von phosphorsaurem Natrium mit Kohlensäure, von Eisenoxydulsalzen mit Stickoxyd, von Kupferchlorür mit Kohlenoxyd gesättigt werden.

Wechsel des Partialdruckes.

152. Wird der Partialdruck, unter welchem sich eine Flüssigkeit mit Gas gesättigt hat, vermindert, so entweicht aus der Flüssigkeit so lange Gas, bis die noch in Absorption bleibende Menge dem nun herrschenden Partialdrucke proportional ist. Wird der Partialdruck vermehrt, so wird eine neue Menge Gas absorbirt.

Verhalten von Gasgemengen.

153. War eine Flüssigkeit der Einwirkung eines Gasgemenges hinreichend lange ausgesetzt, so sättigt sie sich mit den Bestandtheilen desselben nach Massgabe des von jedem einzelnen ausgeübten Druckes. Wird diese gesättigte Flüssigkeit in eine andere Atmosphäre, die entweder nur einen anderen Druck zeigt, oder anders zusammengesetzt ist, gebracht, so ändert sich die Zusammensetzung und auch die Menge des absorbirten Gases. Fehlt in der neuen Atmosphäre ein Bestandtheil der alten gänzlich, so tritt von diesem so viel aus der Flüssigkeit, bis dessen Partialdruck der noch absorbirten Menge proportional wird. Ist ein Bestandtheil der alten Atmosphäre in der neuen unter anderem Partialdruck, so findet so lange ein Austausch desselben statt, bis wieder ein Ausgleich hergestellt ist. Von den Gasbestandtheilen, welche in der alten Atmosphäre gar nicht enthalten waren, werden ihren Absorptions-Coefficienten und Partialdrucken proportionale Mengen absorbirt.

Verhalten zur Sperrflüssigkeit.

154. Ist irgend ein Gas durch Wasser abgesperrt, das mit der Luft in Berührung steht, so wird *schliesslich* der abgesperrte Raum nur die Bestandtheile der athmosphärischen Luft enthalten. Aus dem abgesperrten Raume werden vom

Sperrwasser Gasbestandtheile aufgenommen, die in die Luft abdunsten, dagegen werden die Bestandtheile der letzteren vom Wasser aufgenommen, und setzt sich dieser Vorgang so lange fort, bis im abgesperrten Raume ein Gasgemenge von der Zusammensetzung der Atmosphäre enthalten ist. Dagegen wird sich das Gasvolum ändern, weil ungleiche Mengen Gas in der Absorption einander ersetzen.

Trennt Wasser zwei Räume, die mit ungleichen Gasen oder mit gleichen Gasen unter verschiedenen Drucken erfüllt sind, so findet aus beiden Räumen Aufnahme von Gas in das Wasser und Abdunsten der aufgenommenen Gase in beide Räume statt, bis die gleiche Gasmischung in beiden Räumen und unter gleichem Drucke sich hergestellt hat.

Wird durch eine nasse Membrane ein von Wasser leichter absorbirbares Gas, das in einer mit Quecksilber abgesperrten Röhre sich befindet, von der atmosphärischen Luft getrennt, so absobirt das Wasser der Membrane sowohl das in der Röhre abgesperrte Gas als die Bestandtheile der Atmosphäre, und es findet im Verhältnisse der Absorptions-Coefficienten und der Partialdrucke durch Vermittlung der nassen Membrane ein Austausch des Gases statt.

Verdrängung absorbirter Gase.

155. Wird ein Gas oder ein Gasgemenge hinreichend lange durch eine Flüssigkeit geleitet, so findet dessen Absorption gerade so statt, als ob die Flüssigkeit mit einer unbegrenzten, ausschliesslich vom durchgeleiteten Gase gebildeten Atmosphäre unter dem Drucke, welchen das durchgeleitete Gas besitzt, in Berührung stünde. Die Flüssigkeit sättigt sich mit dem durchgeleiteten Gase; hält sie ein anderes Gas absorbirt, so wird dieses von dem durchgeleiteten vollständig verdrängt, ausgenommen, es steht zur Flüssigkeit in starker chemischer Affinität. Wird trockene Luft bei 0^0 und normalem Barometerdruck durch Salzsäure, gleichgiltig ob starke oder schwache, geleitet, so bleibt schliesslich eine Säure zurück, welche auf 1 Gramm Wasser 0·33 Gramm Chlorwasserstoff enthält. Wird aber nicht trockene, sondern mit Wasserdampf gesättigte Luft durch wässerige Lösungen von Chlorwasserstoff, schwefliger Säure etc. geleitet, so gelingt es nach allerdings sehr langer Zeit diese Gase aus der Flüssigkeit zu verdrängen, so dass letztere nur die Bestandtheile der Luft enthält.

Einfluss niederer und höherer Temperatur auf die Absorptionsfähigkeit.

156. Die Absorptionsfähigkeit der Flüssigkeiten nimmt mit Abnahme der Temperatur zu, jedoch meist nur so lange, als die Flüssigkeit ihre Aggregatform behält. Beim Gefrieren verhalten sich die Gase sehr ungleich. Die weniger absorbirbaren, auch die Kohlensäure, werden beim Gefrieren des Wassers so gut wie vollständig ausgestossen und bleiben nur in Bläschenform im Eise. Schweflige Säure, Chlorwasserstoff, Ammoniak werden vom Eise so rasch absorbirt, dass dieses durch die dabei entbundene Wärme schmilzt. Die gesättigte Ammoniaklösung gefriert erst bei -40^0 C., die der Chlorwasserstoffsäure unter dem Erstarrungspunkt des Quecksilbers, ohne dass Gas entweicht. Die wässerige schweflige Säure bildet bei $3{\cdot}4^0$ C. ein festes Hydrat, das gesättigte Chlorwasser zerfällt bei 0^0 in Chlorhydrat und chlorfreies Eis.

Mit steigender Temperatur nimmt die Absorptionsfähigkeit der Flüssigkeiten ab; ein genaues Gesetz der Abnahme ist nicht bekannt, es lässt sich daher von vorneherein nicht voraussagen, ob eine Flüssigkeit beim Sieden das absorbirte Gas gänzlich abgibt. Gefördert wird die Austreibung, wenn neben der Temperaturerhöhung zugleich der Partialdruck des Gases möglichst klein gemacht wird, sei es durch Herstellung eines luftverdünnten Raumes, sei es durch Substanzen, welche das ausgetriebene Gas rasch verschlucken. Chlorwasserstoff, Salpetersäure lassen sich durch Sieden allein aus dem Wasser nicht entfernen, indem sie mit letzterem in einem constanten Verhältnisse gemeinschaftlich verdampfen. Das Volum der absorbirenden Flüssigkeit wird durch die Aufnahme von Gas vergrössert, die Dichtigkeit aber der entstehenden Lösung kann sowohl grösser — bei der Salzsäure — als auch kleiner sein — beim Ammoniak — als die des Absorptionsmittels.

Aggregatzustand des absorbirten Gases.

157. In welchem Zustande das absorbirte Gas sich in dem Absorptionsmittel befinde, ob als Gas oder bereits in flüssiger Form, lässt sich nur insoweit beantworten, dass es jedenfalls eine Verdichtung erfahren habe. Es fehlen die Anhaltspunkte, zu erschliessen, welchen Bruchtheil des Gesammtvolums der Lösung vom absorbirten Gase und welcher vom Absorptionsmittel eingenommen wird. Ein unterer Grenzwerth der Condensation lässt sich berechnen, und dabei ergibt sich für die stark absorbirbaren Gase ein Resultat, das die ausserordentliche Intensität der bei der Absorption thätigen Kräfte ermessen lässt.

Ein Volum Wasser von 0° löst beim Normaldruck 1180 Volume Ammoniakgas und bildet nur 2·22 Volume Flüssigkeit; sonach müssen die 1180 Volume Ammoniak auf weniger als auf 2·22 Volume zusammengedrückt sein, also eine grössere Verdichtung als um $\frac{1}{531}$ des Volums erfahren haben. Um diese Volumverminderung am Ammoniakgase herbeizuführen, wäre also ein Druck von 531 Atmosphären nach dem Mariotte'schen Gesetze erforderlich, somit ist die moleculare Anziehung zwischen Ammoniak und Wasser grösser als dieser hohe Druck. Dass unter diesen Umständen das Ammoniak längst nicht mehr in Gasform bestehen kann, ist zweifellos, da ja schon bei einem Drucke von sieben Atmosphären das Ammoniakgas flüssige Form annimmt. Auch in der bei 0° gesättigten Lösung der schwefligen Säure ist letztere zu einem Grade verdichtet, dass dieselbe nicht mehr in Gasgestalt dabei bestehen kann.

Wärmeverhältnisse.

158. Bei der Absorption wird wie bei jeder Gasverdichtung Wärme frei, Wasser erhitzt sich bei der Sättigung mit Chlorwasserstoff bis auf 100°. Umgekehrt tritt bei jeder Entbindung von Gas Abkühlung ein. Die Grösse der Temperaturveränderung wird von der Schnelligkeit, mit welcher die Verschluckung oder Entbindung des Gases stattfindet, beeinflusst. Die Schnelligkeit hängt von der Absorptionsfähigkeit, aber auch von der Beweglichkeit des Absorptionsmittels ab, in klebrigen Flüssigkeiten wird sie verzögert, durch Schütteln und Vermehrung der Berührungspunkte zwischen Gas und Flüssigkeit beschleunigt.

Absorption der Gase durch starre Körper.

159. Auch starre Körper verdichten an ihrer Oberfläche Gase und Dämpfe in Mengen, die von der Natur der starren und gasigen Körper abhängen. Die starke Condensation gasiger Körper an den starren Wänden der Gefässe macht sich bei physikalischen und auch bei analytisch-chemischen Untersuchungen oft in unangenehmer Art bemerkbar. Insbesondere sind es pulverige sowie poröse Körper, welche Verdichtungs- und Absorptionserscheinungen deutlicher zeigen. Fein vertheilte Metalle absorbiren begierig Gase und erhitzen sich dabei, so dass selbst Erglühen und bei Anwesenheit von Luft rasche Oxydation eintritt. Wasserstoff wird von Palladium in grosser Menge absorbirt. Durch glühendes Platin dringt Wasserstoff wie durch ein Sieb, ebenso geht Kohlenoxyd durch glühendes Eisen. Von dem glühenden Körper wird das Gas aus einer Atmosphäre, die dessen eine Seite berührt, absorbirt und auf der anderen Seite in eine von diesem Gase freie Atmosphäre aus der Absorption entlassen. Kautschuk absorbirt Gase, und von beiden Seiten mit verschiedenen Gasen in Berührung gebrachte Kautschukhäute lassen Gas, namentlich Wasserstoff, leicht durch. Platin absorbirt, als Platinmohr, wenn er nach längerem Kochen mit Wasser über Schwefelsäure getrocknet wurde, mit solcher Begierde Luft und namentlich Sauerstoff, dass er in's Glühen kommt. Längst bekannt ist die grosse Absorptionsfähigkeit der fein porösen Kohle, die jedoch beim Verreiben zu feinem Pulver vermindert wird.

Diffusion. Dialyse.

160. Bringt man zwei Flüssigkeiten miteinander in unmittelbare Berührung, so zeigt sich, dass dieselben entweder sich in jedem Verhältnisse miteinander mischen oder dass sie nur bis zu einem gewissen Grade mischbar sind — Aether und Wasser — oder dass sie sich unvermischt übereinander lagern. Das Ueberströmen zweier mischbarer Flüssigkeiten ineinander wird als Flüssigkeitsdiffusion bezeichnet. Die

Flüssigkeiten erfüllen nicht jeden Raum gleichmässig wie ein Gas, sie haben ein begrenztes Volum. Ihre Molecüle können sich nicht aus ihren gegenseitigen Wirkungssphären entfernen, deren Bewegungen stehen daher unter dem Einflusse der Nachbarmolecüle. Sind nun zwei Flüssigkeiten übereinandergeschichtet und vermag die Anziehung der ungleichartigen Molecüle die Cohäsion der gleichartigen zu überwinden, so wird die Ausbreitung zweier Flüssigkeiten ineinander und deren Mischung eine vollständige sein. Ist die Anziehung der ungleichartigen Molecüle für sich kleiner als die Summe der Anziehung der gleichartigen, derart, dass erst durch Mitwirkung der molecularen Bewegung eine Annäherung der ungleichartigen Molecüle stattfinden und so die gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten bewirkt werden kann, so bildet sich ein Zustand aus, in dem die Flüssigkeiten nur mehr im begrenzten Verhältnisse mischbar sind.

Auf dem Wege der Diffusion können sich in Flüssigkeiten jedoch auch solche Körper ausbreiten, die an sich nicht tropfbar flüssig sind, sondern erst durch Lösung in diesen Zustand übergeführt werden.

Diffusionsgeschwindigkeit.

161. Die Geschwindigkeit, mit der sich ein gelöster Körper in dem Lösungsmittel, z. B. Salz in Wasser, verbreitet, ist dem Unterschiede in den Mengen des Salzes — dem sogenannten Diffusionsgefälle — proportional, welche in der Volumeinheit benachbarter Schichten der Lösung enthalten sind. Bei constantem Diffusionsgefälle aber sind die diffundirenden Salzmengen der Zeit proportional.

Schon im gewöhnlichen Leben hat man Gelegenheit zu beobachten, wie langsam die Diffusion in tropfbaren Flüssigkeiten vor sich geht. Durch Schütteln und Umrühren wird die gleichmässige Vermischung beschleunigt, weil dadurch die Trennungsflächen aus- und untereinandergezogen werden. Dass auch hiebei die Vermischung durch Diffusion erfolgt, kann man an dem langsamen Verschwinden der Schlieren erkennen, die sich in Folge der ungleichen Lichtbrechung der verschieden zusammengesetzten Flüssigkeitsschichten zeigen.

Die Langsamkeit der Diffusionsbewegung benützt man in Laboratorien, um zwei gelöste Stoffe, die rasch zusammengemischt einen Niederschlag erzeugen, sehr allmälig zusammenzubringen und so den Niederschlag krystallinisch zu erhalten. Die grossen in der Natur vorkommenden Krystalle unlöslicher Substanzen dürften sich auf ähnliche Art gebildet haben.

Die Geschwindigkeit der Diffusion ändert sich mit der Temperatur in Folge der beschleunigten Molecularbewegung. Nach Graham unterscheidet man die löslichen Substanzen in Bezug auf ihr Diffusionsvermögen in zwei Classen. Die schneller diffundirenden, wie Salze, verschiedene Säuren, Zucker etc., werden Krystalloide genannt, weil die meisten derselben krystallisirbar sind, im Gegensatze zu den schwer diffundirenden, welche meist zu gallert- oder hornartigen Massen, wie der Leim, erstarren, nach welchem sie Colloide genannt werden; dahin gehören die löslichen Modificationen der Hydrate der Thonerde und ähnlicher Metalloxyde, Dextrin, Gummi, Stärke, Albumin, Caramel etc.

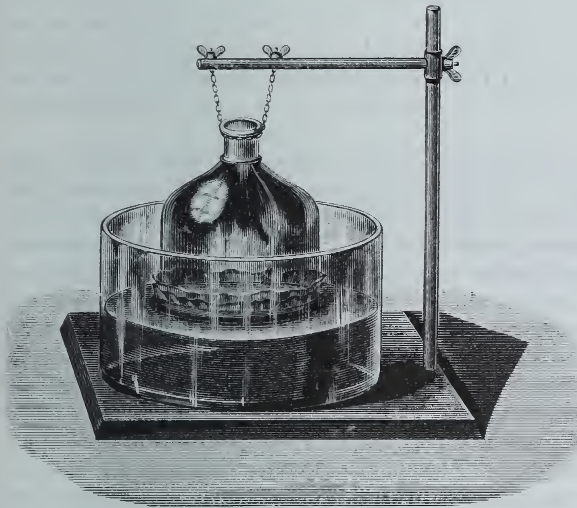
Sind mehrere Salze zugleich in Wasser gelöst, so wird im Allgemeinen die Diffusionsgeschwindigkeit verändert, und zwar meist verlangsamt, am stärksten bei dem Salz, das langsamer diffundirt. Doppelsalze sowie auch saure Salze können in Folge des ungleichen Diffusionsvermögens ihrer Bestandtheile eine chemische Zersetzung durch Diffusion erleiden. Die Bestandtheile des Alauns diffundiren mit verschiedener Geschwindigkeit unabhängig von einander, und bei der Diffusion des sauren schwefelsauren Kaliums trennt sich die Säure vom neutralen Salze.

Diffusion durch Scheidewände.

162. Diffusion tropfbarer Flüssigkeiten findet unter Umständen auch durch Scheidewände statt, wenn die Flüssigkeiten in die Scheidewand eintreten und sich darin verbreiten können. Der Durchgang erfolgt in ähnlicher Weise wie bei Gasen durch absorbirende Membranen. Die Scheidewand sättigt sich zunächst mit jeder der beiden Flüssigkeiten, welche sie trennt. Eine gleichmässige Mischung der aufgenommenen Flüssigkeiten tritt erst ein, wenn die Flüssigkeit auf beiden Seiten des Diaphragmas dieselbe Zusammensetzung hat. Diffusion dieser Art lässt sich

beobachten durch poröse Thonzellen, aber auch durch Membranen, durch Häute von Collodium, Kautschuk, Pergamentpapier, coagulirtes Eiweiss, überhaupt durch alle gallertartigen Körper, welche beim Erstarren Colloidsubstanzen bilden.

Die Aufnahme der Flüssigkeiten durch Membranen erfolgt zum Theile auf mechanischem Wege durch Capillarität, zum Theile in Folge der specifischen Anziehungen, welche die Membrane auf die Flüssigkeit und ihre Bestandtheile ausübt. Die Poren der Membrane gestatten verschiedenen Flüssigkeiten den Durchgang mit verschiedener Leichtigkeit, in Folge dessen nimmt die Flüssigkeit im Verlaufe des Diffusionsvorganges auf der einen oder auf der anderen Seite mehr zu. Unter sonst gleichen Umständen diffundirt jene Flüssigkeit oder deren Bestandtheil am schnellsten, der von der Membrane in grösster Menge aufgenommen wird. So z. B. kann ein Raumtheil Wasser, der durch eine Membrane in eine Salzlösung übertritt, nicht durch einen Raumtheil Salzlösung ersetzt werden, wenn die Adhäsion der Haut gegen die Salzlösung geringer ist als gegen das reine Wasser. In Folge der stärkeren Strömung des Wassers nach der Salzlösung hin, muss somit eine Volumzunahme auf Seite der letzteren stattfinden. Hängt man eine mit concentrirtem Weingeist locker gefüllte und verbundene Thierblase in ein Gefäss, das reines Wasser enthält, so füllt sich die Thierblase bis zum Platzen. Hängt man umgekehrt eine so gefüllte Blase in der Luft auf, so schrumpft die Blase nach und nach zusammen und in ihr befindet sich concentrirterer Alkohol. Gelöste Colloidsubstanzen gehen durch colloidale Scheidewände fast gar nicht durch, indem sich dieselben innerhalb der Scheidewand nur schwierig fortbewegen.


Fig. 22.

163. Den Austausch von Flüssigkeiten durch eine trennende Membrane bezeichnet man als Osmose, Diosmose, und zwar nennt man die Strömung in derjenigen Richtung, in welcher die Flüssigkeitsmenge zunimmt, auch Endosmose, die Stömung in entgegengesetzter Richtung Exosmose. Osmose.

Das verschiedene Diffusionsvermögen krystalloider und colloider Substanzen macht sich beim Durchgange durch poröse Scheidewände noch in höherem Grade geltend, als bei der freien Diffusion. Die Diffusion von Salzen und krystalloiden Substanzen, überhaupt in und durch colloide Membranen, erfolgt fast mit derselben Geschwindigkeit, wie im reinen Wasser. Die Colloide setzen der Diffusion von Krystalloiden kein Hinderniss entgegen, wohl aber der Diffusion von Colloiden. Es lässt sich daher die Scheidung beider von einander durch Diffusion bewerkstelligen unter Anwendung einer aus einer Colloidsubstanz bestehenden Scheidewand, welche auf der einen Seite mit Wasser in Berührung ist, das die durchgehenden Krystalloide aufnimmt. Zu solchen, als Dialyse bezeichneten Trennungen eignet sich am besten Pergamentpapier, welches den unteren Boden eines Gefässes, des Dialysators, bildet.

164. Man stellt sich einen Dialysator in der einfachsten Art her, indem Dialyse.
man, Fig. 22, eine mit einem Tubus versehene Glasglocke oder ein cylindrisches Gefäss mit angefeuchtetem Pergamentpapier, das über den vorspringenden Rand greift, straff überbindet, so dass zwischen der Gefässwand und der Membrane Flüssigkeit

weder aus- noch eintreten kann, weshalb man den Verband noch mit einem in Collodium getauchten Streifen Pergamentpapier überklebt. In dieses Gefäss wird die zu dialysirende Mischung gebracht und dasselbe sodann in ein weiteres, mit destillirtem Wasser gefülltes Gefäss nur wenige Millimeter tief eingesenkt. Sollten sich im Pergamentpapiere kleine undichte Lücken zeigen, so müssten dieselben zuvor mit Collodium verklebt werden. Ueberlässt man den so vorgerichteten Apparat sich selbst, so stellt sich ein Diffusionsstrom ein, wobei nach kürzerer oder längerer Zeit alle Krystalloide in das Wasser übergehen, wogegen die Colloide im Dialysator zurückbleiben. Durch eine öftere Erneuerung des Wassers wird die Trennung rascher und vollständiger bewirkt.

Die Dialyse gibt der Wissenschaft wie der Praxis ein werthvolles Mittel an die Hand, Trennungen durchzuführen, die auf anderen Wegen gar nicht oder weit umständlicher zu erreichen wären. Durch die Dialyse gelingt es, eine Reihe von organischen und namentlich von unorganischen Colloidsubstanzen in Lösung rein zu erhalten, so Kieselsäurehydrat, Hydrate von Thonerde, Eisenoxyd etc. Umgekehrt lässt sich die Dialyse auch zur Reinigung von Krystalloidkörpern verwenden, wenn beigemengte Colloidsubstanzen störend sind, z. B. bei der Gewinnung von Alkaloiden aus Pflanzensäften, bei Ermittlung von Giften im Magen- oder Darminhalte. Die Technik macht von ihr Anwendung u. A. bei der Zuckerfabrication zur Reinigung der zuckerhältigen Säfte, zur Trennung des krystallisirbaren Zuckers von nicht krystallisirbaren Substanzen.

Dissociation. 165. Dissociation. Es ist eine längst bekannte Wahrnehmung, dass die chemische Verwandtschaft durch Temperaturerhöhung in ihrer Wirksamkeit gesteigert und dass beim Zustandekommen chemischer Verbindungen Wärme entwickelt wird. Ebenso ist bekannt, dass zusammengesetzte chemische Verbindungen — und als solche sind nach den gegenwärtigen theoretischen Anschauungen alle für sich existenzfähigen Körper, somit auch die Elemente aufzufassen — eine Zersetzung erfahren, wenn die Temperaturerhöhung über eine bestimmte Grenze hinausgeht. Die Temperaturgrenze, bis zu welcher einerseits durch die Wärme die Affinität gesteigert und über die hinaus die Affinität in ihrer Wirksamkeit vermindert oder aufgehoben wird, ist bei den verschiedenen Körpern eine sehr verschiedene. Es ist aber auch die Rolle, welche die Wärme bei der Zersetzung chemischer Verbindungen spielt, keineswegs stets dieselbe. Ein aufmerksameres Studium der Erscheinungen, unter welchen, ohne Mithilfe eines fremden Körpers, bei Anwendung von Wärme Zersetzungen stattfinden, hat gelehrt, dass solche Zersetzungen entweder unter Entwicklung oder unter Aufnahme von Wärme vor sich gehen. Chlorsaures Kalium zerfällt in höherer Temperatur in Sauerstoff und Chlorkalium; während der Zersetzung wird Wärme, die bis zum Glühphänomen steigen kann, entwickelt. Kohlensaures Calcium zersetzt sich beim Erhitzen in Kohlensäure und Kalk, dabei wird Wärme gebunden. Im ersteren Falle geht eine Veränderung im Sinne der chemischen Verwandtschaftskräfte vor sich, die entwickelte Wärme ist das Aequivalent für die Arbeit, welche jene Kräfte bei der Zersetzung leisteten. Im zweiten Falle wirkt die Wärme der chemischen Anziehung entgegen, sie leistet gegen die Anziehungskräfte Arbeit. Nicht jede Zersetzung also, welche bei Anwendung von Wärme vor sich geht, darf als Wirkung der Wärme im strengen Sinne aufgefasst werden, sondern nur jene, bei welcher Wärme aufgenommen wird und diese aufgenommene Wärme sich als wesentliche Ursache der Zersetzung dadurch zu erkennen gibt, dass bei der Entziehung derselben eine Wiedervereinigung der getrennten Bestandtheile stattfinden kann. Um diese Art von Zersetzungen von jenen durch die chemische Affinität bewirkten zu unterscheiden, hat man den Ausdruck Dissociation gewählt. Dissociation heisst also die Zersetzung chemischer Verbindungen durch die Wärme den chemischen Kräften entgegen.

Charakteristische Merkmale. 166. Charakteristische Merkmale der Dissociation sind: 1. die Aufnahme von Wärme bei der Zersetzung; 2. die Rückbildung der Verbindung

bei der Entziehung der Wärme; 3. der Umstand, dass die Zersetzung eine theilweise sein kann, ungeachtet alle Bedingungen für alle Theile des Körpers dieselben sind, wobei die Grenze der Zersetzung abhängt: *a*) von der Temperatur; *b*) von der relativen Menge der Zersetzungsproducte, insoweit von dieser Menge, wie bei Gasen im begrenzten Raume, der Druck und die Dichte bestimmt wird.

Diese charakteristischen Merkmale der Dissociationserscheinungen sind auch bei vielen anderen Reactionen beobachtet worden, darunter bei mehreren, bei welchen ein Theil der reagirenden Körper flüssig oder gelöst ist.

In solchen Fällen scheint die Concentration der Lösung dieselbe Rolle zu spielen, wie der Druck, beziehungsweise die Dichte der Gase.

167. Nach der heutigen Auffassung der theoretischen Chemie, stellen sich die bisher als Zersetzung bezeichneten Reactionen als Umsetzung dar. Der Trennung folgt die Verbindung der Bestandtheile in anderer Anordnung. Die Elemente können als einfache Atome nicht existiren, sondern nur als Molecüle, die aus zwei oder auch mehreren Atomen zusammengesetzt sind. Wenn nun, wie Deville zuerst nachgewiesen hat, Wasser bei Temperaturen zwischen 1200° und 2500°, in seine elementaren Bestandtheile zerlegt, dissociirt wird, so findet auch hiebei nur eine Umlagerung statt, indem nach der Trennung des Wasserstoffes vom Sauerstoffe die Vereinigung der Wasserstoff- und der Sauerstoffatome zu existenzfähigen Molecülen folgen muss; aus $H_2O + H_2O$ entsteht $2HH$ und OO.

Chemische Umsetzungen, bewirkt durch Dissociation.

Der Begriff Dissociation darf daher nicht auf die wenigen Reactionen, bei welchen eine Verbindung in ihre Bestandtheile unter dem Einflusse der Wärme zerfällt, beschränkt, es müssen vielmehr auch alle Umsetzungen darunter subsumirt werden, bei welchen die Wärme die veranlassende Ursache dieser Veränderungen ist. Bei einer Reaction, bei welcher Wärme aufgenommen wird, können es nicht mehr die chemischen Kräfte sein, welche den Verlauf der Reaction entscheiden. Die Wärmeaufnahme beweist, dass Arbeit gegen die chemischen Kräfte geleistet worden ist, und dies kann nicht durch die chemischen Kräfte geschehen sein, es ist die Wärme, welche in dem System der reagirenden Körper die entgegengesetzte Wirkung hervorbringt, als die chemischen Kräfte für sich allein hervorbringen würden.

Man wird daher, so sehr es auch den noch geläufigen Vorstellungen widerstreitet, die Berechtigung der Folgerung anerkennen müssen, dass eine Umsetzung, wie die Verdrängung einer Säure durch eine andere aus ihrem Salze oder die Bildung eines Aethers aus Säure und Alkohol nicht durch die chemische Affinität, sondern durch die Wärme hervorgebracht wurde, sobald feststeht, dass sich die Umsetzung unter Wärmebindung vollzieht. Aus demselben Grunde wird man in einigen Fällen die Bildung einer chemischen Verbindung aus den Elementen als Wirkung der Wärme als Dissociation und die Zerlegung derselben Verbindung in ihre Elemente als den der Dissociation entgegengesetzten Vorgang auffassen müssen.

Die Wirkungen der Wärme gehen viel tiefer, als man früher glauben konnte. Die Zahl der Reactionen, bei welchen die Wärme die wesentlichste Rolle spielt, ist viel grösser, als man vor Entdeckung der Dissociationserscheinungen geahnt hat. Die charakteristischen Eigenthümlichkeiten derselben können durch secundäre Wirkungen verdeckt oder verwischt werden. Ohne Zweifel beruhen noch viele bekannte Erscheinungen, im Gegensatze zu den bisherigen Erklärungsversuchen, auf Dissociation. Gewisse Beobachtungen weisen darauf hin, dass selbst unter gewöhnlichen Temperaturen bei den stabilst scheinenden Verbindungen eine minimale Dissociation eintritt.

Eine Erklärung der auffallenden Eigenthümlichkeiten der Dissociationserscheinungen, namentlich der Thatsache, dass eine Reaction unter Umständen sich nur auf einen Theil des reagirenden Körpers erstreckt, während derselbe in allen Theilen den Einflüssen gleichmässig unterworfen ist, zu geben, würde zu weit führen. Es möge genügen, auf die grosse Analogie mit den beim Verdampfen der Körper auftretenden Erscheinungen hinzuweisen. Wie bei der Verdampfung durch die zugeführte Wärme die Cohäsion der Flüssigkeit aufgehoben wird, so ist auch bei der Dissociation

die Wärme die eigentliche Ursache der Erscheinung, indem sie die chemische Affinität überwindet. Nur in dem Punkte lässt sich der Vorgang der Dissociation mit dem der Verdampfung nicht vergleichen, dass bei dieser die Flüssigkeitsmolecüle aus ihren gegenseitigen Wirkungssphären entfernt werden, während bei der Dissociation auf die Trennung der Bestandtheile einer Verbindung eine neue Anordnung derselben durch chemische Kräfte folgt.

II. Analytisch-chemische Untersuchungen.

---

168. Die chemische Analyse beschäftigt sich mit der Ermittlung der Zusammensetzung der Körper. Sie hat nachzuweisen, welche Bestandtheile ein Körper enthält, und die Menge derselben nach Gewichts- oder Volumverhältnissen zu bestimmen. Darnach unterscheidet man dieselbe in die qualitative und in die quantitative.

Aufgaben der qualitativen Analyse.

Bei der qualitativen Analyse kommt es entweder nur darauf an, in einem seiner Zusammensetzung nach bekannten Körper dessen Bestandtheile nachzuweisen (Prüfung der Identität), und nebenbei auch zu untersuchen, ob neben denselben noch andere Körper vorhanden sind (Prüfung auf die Qualität), oder es liegt die Aufgabe vor, die Bestandtheile eines nach seiner Zusammensetzung gänzlich unbekannten Körpers auszumitteln und dessen Zusammensetzung zu bestimmen.

Je nach den gestellten Aufgaben gestaltet sich der Gang der Untersuchung und kommen besondere Methoden in Anwendung. Denselben liegt aber das gemeinsame Princip zu Grunde, den zu untersuchenden Stoff mit Reagentien, d. h. mit anderen Körpern von bekannten Eigenschaften und Verhalten zusammenzubringen, um einen chemischen Process — eine Reaction — hervorzurufen und an den dabei auftretenden Erscheinungen — Auftreten eines Niederschlages, Farbenwechsel, Gasentwicklung u. dgl. — einen Rückschluss auf die Anwesenheit oder Abwesenheit eines Körpers zu ziehen, von dem anderweitig bekannt ist, dass er unter gegebenen Umständen diese Erscheinung mit dem angewandten Reagens bewirkt.

Gruppen- und specifische Reagentien.

169. Je nach den Zwecken, die man verfolgt, unterscheidet man die Reagentien in Gruppen- und in specifische Reagentien. Erstere dienen dazu, eine Anzahl von nach ihrem Verhalten gleichen Stoffen gemeinschaftlich zu entdecken und abzuscheiden, letztere werden angewendet, um einzelne Körper zu erkennen und von einander zu unterscheiden.

Als Reagens könnte jedes Element und jede chemische Verbindung, die mit anderen Körpern unter bestimmten augenfälligen Erscheinungen in Reaction tritt, verwendet werden. Für die Zwecke der chemischen Analyse jedoch sind nur solche vorzugsweise geeignet, deren Reactionsbedingungen leicht zu erfüllen, daher allgemeiner verwendbar sind, und die sich durch besonders scharfe und leicht wahrnehmbare Reactionserscheinungen auszeichnen. Die Gruppenreagentien müssen eine vollständige Abscheidung sämmtlicher Glieder der Gruppe von allen anderen Gruppen ermöglichen. Die specifischen Reagentien müssen empfindlich und charakteristisch sein. Empfindlich ist ein Reagens, das deutliche Wirkungen selbst dann noch erzeugt, wenn von dem nachzuweisenden Körper auch nur eine sehr geringe Menge vorhanden ist, sonach dessen Gegenwart selbst in den verdünntesten Lösungen noch aufgefunden werden kann.

Charakteristisch ist das Reagens, wenn die Erscheinung, die es unter gegebenen Umständen bei Einwirkung auf den Körper, zu dessen Nachweis es dient, hervorruft, ausschliesslich nur bei diesem Körper eintritt und dadurch jede Verwechslung mit anderen verhindert.

170. Die Reactionen entwickeln sich nicht unter allen, sondern nur unter genau bestimmten Umständen und erzeugen nur hiebei charakteristische Erscheinungen. Einige Reactionen treten nur in neutralen, andere nur in sauren, dritte nur in alkalischen Flüssigkeiten auf. Die allgemeinste Reactionsbedingung ist die, dass die Körper, die in Reaction gebracht werden, sich in flüssigem Zustande befinden (Corpora non agunt nisi soluta). Die Intensität der Reaction aber wird, abgesehen von den Eigenschaften der aufeinander wirkenden Körper, sehr wesentlich vom Concentrationsgrade der Lösung beeinflusst. Zu verdünnte Lösungen beeinträchtigen die Empfindlichkeit der Reaction, in zu concentrirten machen sich häufig Nebenwirkungen geltend, welche das Auftreten der charakteristischen Erscheinungen stören oder ganz verhindern. Auch das Verfehlen des erforderlichen Masses, der richtigen Quantität beim Zusatz eines Reagens zu dem zu prüfenden Körper, sei es durch zuviel oder zuwenig, führt zu ähnlichen Abweichungen. Der Eintritt mancher Reactionen ist an bestimmte Temperaturverhältnisse gebunden. Reactionsbedingungen.

Abgesehen von den äusseren physikalischen Verhältnissen sind die Reactionen durch die Eigenschaften der aufeinander wirkenden Stoffe und der dabei entstehenden neuen Verbindungen bedingt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer Körper kann jedoch der Verlauf der Reaction gestört, die Auffindung des nachzuweisenden Stoffes erschwert oder ganz verhindert werden.

Um die Bedingungen für den normalen, jede Täuschung ausschliessenden Verlauf einer Reaction zu schaffen, müssen also die störenden Nebenwirkungen vor Allem beseitigt werden.

171. Dies wird durch die systematische Anwendung der Reagentien bewirkt, indem der Reihe nach, durch die Gruppenreagentien, die jeder Gruppe angehörigen Glieder von den übrigen ausgeschieden und in diesen Gruppenausscheidungen die etwa vorhandenen Glieder mittelst der specifischen Reactionen aufgesucht werden. Systematischer Gang.

Die Untersuchung der chemisch-pharmaceutischen Präparate auf ihre vorschriftsmässige Beschaffenheit kann nur nach denselben Methoden geschehen und muss dabei derselbe Gang eingehalten werden, auf welchem überhaupt die chemische Natur der Körper, ihre Zusammensetzung und ihre Bestandtheile ermittelt werden. In der That sind auch die von der Pharmacopoe zur Untersuchung der Arzneipräparate gegebenen Weisungen nur specielle Anwendungen der allgemeinen analytischen Methoden, sie erhalten auch nur im Zusammenhange mit denselben ihre Begründung und richtige Deutung.

Eine chemische Analyse lässt sich nur bei vollem Verständnisse der chemischen Processe, die dabei hervorgerufen werden, und der Bedingungen, unter welchen sie erfolgen, einwurfsfrei durchführen. Auch die Ausführung der Vorschriften der Pharmacopoe verlangt eine erschöpfende Orientirung in den einschlägigen Gebieten der analytischen Chemie. Wenngleich in vielen Fällen mit der stricten Befolgung der gegebenen Weisungen das Auslangen gefunden wird, um über die in einem Arzneikörper vorhandenen Bestandtheile Bescheid zu erhalten, so sind doch auch die Fälle nicht wenige, wo Auskunft gesucht wird, ob nebst den von der Pharmacopoe berücksichtigten Bestandtheilen nicht auch noch andere Stoffe in dem vorliegenden Arzneipräparate enthalten sind? Diese Frage lässt sich erschöpfend nur beantworten, wenn die Untersuchung nach dem systematischen Gange vorgenommen wird, nach welchem ein in seiner Zusammensetzung völlig unbekannter Körper auf die in ihm enthaltenen Stoffe geprüft und nachgewiesen werden soll, dass nebst den aufgefundenen kein anderer zugegen ist.

Die nachstehende Darlegung eines solchen systematischen Ganges, bei dem insbesondere auf die das Bereich der pharmaceutischen Thätigkeit berührenden Stoffe Rücksicht genommen wird, mag als Leitfaden bei den in Apotheken vorkommenden analytischen Untersuchungen dienen und zugleich das richtige Verständniss für die in der Pharmacopoe gestellten Anforderungen in Betreff der Identität und Reinheit der Arzneipräparate vermitteln.

Einleitende Untersuchung.

172. Bei jeder Analyse eines seiner Zusammensetzung nach unbekannten Körpers muss durch eine Vorprobe dessen Verhalten nach verschiedenen Seiten hin geprüft werden, um über einige Eigenschaften und über dessen Natur Aufschlüsse und damit Anhaltspunkte für den bei der weiteren Untersuchung einzuschlagenden Weg zu gewinnen. So ist es vor Allem nöthig, sich zu vergewissern, ob ein Körper aus organischen oder aus anorganischen Verbindungen besteht, oder ob ein Gemisch beider vorliegt, weil die Gegenwart organischer Substanzen das Auftreten bestimmter Reactionen in mineralischen Verbindungen beeinflusst und umgekehrt.

Liegt eine Flüssigkeit zur Untersuchung vor, so ist vor Allem die Natur des Lösungsmittels festzustellen, zu ermitteln, welches Verhalten die Flüssigkeit zu Reagenspapieren zeigt, ob beim Verdampfen des Lösungsmittels zugleich auch eine Verflüchtigung gelöster Substanzen eintritt, ob der Abdampfrückstand beim stärkeren Erhitzen beständig bleibt oder ob und unter welchen Erscheinungen eine Verflüchtigung oder Zersetzung erfolgt.

Auch bei der Vorprüfung ist es räthlich, einen systematischen Gang einzuhalten, weil die bei der einen Probe gewonnenen Ergebnisse auch zur Erklärung und Deutung der bei einer anderen Probe auftretenden Erscheinungen verwerthbar werden.

Vorprüfung.

173. Nachdem man die physikalischen Eigenschaften der zur Untersuchung vorliegenden Substanz, vor Allem ihre Form, Farbe, Härte, ihr specifisches Gewicht etc., beachtet und insbesondere in's Auge gefasst hat, ob dieselbe flüssig oder fest, in letzterem Falle krystallinisch oder amorph, homogen oder aus verschiedenartigen Bestandtheilen zusammengesetzt erscheint, sucht man chemische Veränderungen derselben dadurch hervorzubringen, dass man etwa ein Decigramm derselben in einem engen, an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen allmälig über einer Spiritus- oder Gasflamme immer stärker bis zum Glühen erhitzt. Hiebei können nachfolgende Erscheinungen eintreten:

Verhalten in der Wärme.

1. Der Körper bleibt scheinbar unverändert. Er enthält sonach keine unter Ausscheidung von Kohle zersetzbaren organischen Substanzen, keine flüchtigen und keine in der Hitze schmelzbaren Verbindungen, keine wasserhaltigen Salze.

2. Es condensiren sich an den kälteren Stellen des Röhrchens Wasserdämpfe, während der Körper *a*) schon beim gelinden Erhitzen schmilzt, sich bei stärkerem Erhitzen aufbläht, nach dem Erkalten zu einer amorphen oder schwammigen Masse erstarrt — Anwesenheit von Krystallwasser bindenden Salzen; *b*) der Körper unverändert bleibt — hygroskopisches Wasser oder Metallhydroxyde. Im letzteren Falle ändert der Körper auch zumeist seine Farbe. Die verdichteten Wassertropfen prüft man mit Lackmuspapier auf ihre Reaction; ist dieselbe alkalisch, so deutet sie auf die Anwesenheit von Ammoniak oder Ammoniakbasen (Fischgeruch), eine saure Reaction lässt die Anwesenheit verflüchtigbarer Säuren, Sulfite, Chlorüre etc. vermuthen.

3. Es bildet sich ein Sublimat. Dasselbe kann sein:

Schwefel, aus Gemengen oder Schwefelmetallen entwickelt, sublimirt in braunrothen Tropfen, die beim Erkalten krystallinisch, gelb werden, in Ammoniak unlöslich, in Kali löslich sind.

Schwefelarsen; das beim Erstarren gelbe Sublimat löst sich in Ammoniak auf.

Quecksilberjodid; das anfänglich gelbe Sublimat wird nach dem Erkalten roth.

Schwefelquecksilber; das Sublimat ist schwarz, wird beim Reiben roth, ist in Salpetersäure unlöslich.

Quecksilberchlorid oder -Chlorür; die Sublimate sind weiss, das Sublimat aus Quecksilberchlorür wird beim Betupfen mit Ammoniak schwarz, das aus Quecksilberchlorid bleibt weiss.

Arsenige Säure; das weisse Sublimat färbt sich beim Betupfen mit Salzsäure und dann mit Schwefelwasserstoffwasser gelb und löst sich in Ammoniak.

Antimonoxyd; das Sublimat besteht aus weissen krystallinischen, in Ammnoniak unlöslichen Nadeln.

Jod; bildet violette Dämpfe, das daraus entstandene Sublimat ist schwarz; Jodgeruch.

Quecksilber; bildet graue, glänzende Metallkügelchen.

Arsen, Antimon; bilden glänzende, grauschwarze Metallspiegel, der von Arsen gebildete verflüchtigt sich leicht beim Erhitzen und verschwindet beim Betropfen mit Bleichkalklösung; der von Antimon gebildete bleibt unverändert.

Ammoniaksalze; das Sublimat ist weiss und entwickelt mit Kali betupft, Ammoniakgeruch.

Flüchtige organische Verbindungen; Bernstein-Benzoe-Oxalsäure etc.

4. Es findet Gasentwicklung statt. Das Gas ist:

farblos und:
- entzündet ein glimmendes Spähnchen — Sauerstoff; entbunden aus Metalloxyden, Superoxyden, sauerstoffreichen Salzen (Chlorate, Nitrate, Chromate etc.),
- trübt Kalkwasser — Kohlensäure aus Carbonaten oder organischen Verbindungen,
- brennt mit bläulicher Flamme — Kohlenoxyd aus ameisensauren, kleesauren Salzen oder aus anderen organischen Verbindungen,
- brennt mit pupurrother Flamme — Cyan aus Cyanmetallen,
- riecht nach schwefliger Säure und reagirt sauer — schweflige Säure aus Sulfiten, Hyposulfiten etc.,
- reagirt alkalisch — Ammoniak aus Ammoniaksalzen oder aus stickstoffhältigen organischen Verbindungen bei Gegenwart von alkalischen Basen,
- schwärzt Bleipapier — Schwefelwasserstoff aus Sulfhydraten,

gefärbt:
- rothbraun — Untersalpetersäure, salpetrige Säure, Stickoxyd aus Nitraten oder Nitriten,
- hyacinthroth, bleicht feuchtes Lackmuspapier — Brom,
- grüngelb, bleicht auch trockenes Lackmuspapier — Chlor, unterchlorige Säure,
- violett, bildet an kälteren Stellen ein graphitgraues krystallinisches Sublimat — Jod.

Anmerkung. Chlor, Brom, Jod werden nur bei Anwesenheit Sauerstoff abgebender Verbindungen und schwerflüchtiger Säuren frei gemacht.

5. Es tritt Verkohlung ein, mit oder ohne gleichzeitige Entwicklung brenzlicher oder theerartiger Destillationsproducte, die sich an den kälteren Stellen des Glühröhrchens zu braunen Tropfen condensiren. Reagiren die entweichenden Dämpfe auf Lackmuspapier alkalisch, so deutet dieses Verhalten auf die Anwesenheit stickstoffhältiger, wenn sauer auf stickstofffreie organische Substanzen. Bringt man den verkohlten Inhalt des Glühröhrchens auf ein dünnes Porzellanplättchen und erhitzt weiter, so besteht, wenn hiebei eine vollständige Verbrennung der Kohle eintritt, ohne dass ein Rückstand bleibt, das Untersuchungsobject nur aus organischer Substanz, bleibt ein Rückstand (Asche), so deutet derselbe auf die Anwesenheit von Salzen organischer Säuren mit Metallen. Die Reaction sowie das weitere Verhalten des Rückstandes gibt Aufschluss, ob Verbindungen mit Leichtmetallen oder mit schweren Metallen vorliegen.

6. Verändert der im Glühröhrchen erhitzte Körper, ohne dass sonstige wahrnehmbare Erscheinungen auftreten, seine Farbe, so deutet dieser Wechsel auf Zinkoxyd, wenn die ursprünglich weisse Farbe beim Erhitzen in Gelb und beim Erkalten wieder in Weiss umschlägt; auf Zinnoxyd, wenn die weisse Farbe in Gelbbraun, beim Erkalten in Schmutziggelb verwandelt wird; auf Bleioxyd, wenn die ursprünglich weisse oder röthlichgelbe Farbe aus Braunroth in bleibendes Gelb übergeht und die Substanz in der Rothgluth schmilzt; auf Wismuthoxyd aber, wenn bei sonst gleichem

Verhalten die weisse oder blassgelbe Farbe aus Orangegelb oder Rothbraun bleibend blassgelb wird. Das braunrothe Eisenoxyd wird beim Erhitzen schwarz, nach dem Erkalten wieder braunroth.

174. Die bei der Prüfung der Substanz im Glühröhrchen gewonnenen Aufschlüsse können noch durch folgende Proben ergänzt werden.

Verhalten auf glühender Kohle. *A*) Man erhitzt eine sehr kleine Menge der gepulverten Substanz auf der Kohle vor dem Löthrohr derart, dass man dieselbe in das in einem prismatischen Kohlenstück gebohrte Grübchen bringt und darauf die Spitze der Löthrohrflamme wirken lässt. Hiebei wiederholen sich grösstentheils die Vorgänge, welche beim Erhitzen in der Glasröhre wahrgenommen werden, nebstdem treten noch folgende auf.

Es erfolgt:

lebhaftes Verglimmen unter Verpuffung — sauerstoffreiche Salze, Chlorate, Nitrate, Chromate etc.,
Entwicklung von Knoblauchgeruch — arsenige Säure,
Entwicklung von Geruch nach verbranntem Schwefel — Schwefelmetalle,
Entwicklung eines weissen geruchlosen Rauches — Antimon,
Schmelzung, es zieht sich die Substanz in die Kohle — Verbindungen der Alkalimetalle,
keine Veränderung, es bleibt ein weisser Rückstand — feuerbeständige Oxyde und Salze der alkalischen Erden, Thonerde, Kieselerde etc.

Flammenreactionen. *B*) Man fixirt an der benetzten Oese eines ausgeglühten dünnen Platindrahtes Stäubchen der Substanz und hält die Öse in den Saum einer nicht leuchtenden Gasflamme. Diese färbt sich:

gelb — Natronsalze. Die Färbung verschwindet, wenn die Flamme durch ein blau gefärbtes Glas betrachtet wird. Erscheint die Flamme hiebei violett gefärbt, so ist zugleich auch eine Kaliumverbindung vorhanden;
violett — Kaliumsalze;
roth — Lithium oder Strontiumverbindungen;
rothgelb — Calciumverbindungen;
gelbgrün — Baryumverbindungen;
spargelgrün — besonders beim Befeuchten mit Schwefelsäure, Borsäure oder Borate;
grün — Kupfer, die Farbe geht nach dem Befeuchten der Substanz mit Salzsäure in Blau über

Schmelzproben. *C*) Man mischt eine kleine Menge der Substanz mit Soda und Salpeter und erhitzt diese Mischung auf dem Platinblech bis zum Glühen. Ist die Schmelze nach dem Erkalten gelb und löst sie sich beim Betröpfeln mit Wasser mit gelber Farbe, so sind Chromverbindungen vorhanden; eine blaugrüne Schmelze, die beim Lösen in Wasser eine violette Färbung gibt, deutet Manganverbindungen an.

Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure. *D*) Man prüft das Verhalten der Substanz zu concentrirter Schwefelsäure, indem eine kleine Menge der gepulverten Substanz mit concentrirter Schwefelsäure versetzt wird. Es erfolgt:

1. Gasentwicklung. Das entweichende Gas ist:

a) farblos:
- Kohlensäure — trübt Kalkwasser;
- Chlorwasserstoff — bildet mit Ammoniak dichte weisse Nebel;
- Fluorwasserstoff — ätzt das Glas;
- Fluorkiesel — trübt sich mit Wasser;
- schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Essigsäure, Blausäure — verrathen sich durch den Geruch;

b) gefärbt:
- rothbraun — Untersalpetersäure, salpetrige Säure; Brom;
- grüngelb — freies Chlor und Sauerstoffsäuren desselben;
- violett — Jod.

2. Farbenwechsel der Mischung in:
rothgelb — Chlorsäure, gleichzeitig entwickelt sich ein grüngelbes Gas;
olivengrün — Uebermangansäure entwickelt Ozon, zuweilen auch braune Flocken von Mangansuperoxyd.

Anmerkung. Beide Mischungen können Detonationen im Gefolge haben, besonders, wenn dieselben erwärmt werden oder wenn sie mit oxydirbarer Substanz in Berührung kommen. Selbst einfallende Wassertropfen veranlassen eine heftige Verpuffung. Es ist daher grosse Vorsicht bei dieser Probe nöthig, die mit nur geringen Mengen vorzunehmen ist.

3. Verkohlung — deutet auf die Anwesenheit organischer Substanzen.

E) Löthrohrproben mit Borax oder Phosphorsalz, sowie die von Bunsen eingeführten Flammenreactionen werden vortheilhaft bei Analysen von Mineralien verwendet. Sie setzen eine besondere Uebung voraus, weshalb von einer weiteren Besprechung derselben Umgang genommen wird.

175. Liegt eine Flüssigkeit zur Untersuchung vor, so ist vor Allem zu ermitteln, ob dieselbe wirklich etwas gelöst enthält. Man verdampft daher eine Probe in einem Porzellanschälchen zur Trockene und prüft den etwa gebliebenen Rückstand in der für die Vorprüfung überhaupt angegebenen Weise. Zeigt die Flüssigkeit eine alkalische Reaction, so sind in derselben freie Alkalien oder alkalische Erden oder Schwefelverbindungen derselben oder kohlensaure Alkalien vorhanden. Die saure Reaction deutet auf die Anwesenheit von freien Säuren, wenn zugefügtes kohlensaures Natrium nur Gasentwicklung, aber keine Fällung erzeugt, gegentheiligen Falles sind nur sauer reagirende Salze von Metallen vorhanden. Tritt nach Zusatz von Wasser eine Trübung ein und enthält die Flüssigkeit nur Wasser, so ist damit die Anwesenheit von löslichen Antimon- oder Wismuthsalzen angedeutet. Enthält aber die Flüssigkeit Weingeist oder Aether, und würde durch Wasserzusatz in derselben eine Trübung bewirkt, so hat man Ursache, die Anwesenheit organischer, in Wasser unlöslicher Verbindungen zu vermuthen. Näheren Aufschluss hierüber gibt die Glühprobe mit dem Abdampfrückstand. Lässt sich die Gegenwart von Alkohol oder Aether nicht mit Bestimmtheit am Geruche erkennen und ist die Flüssigkeitsmenge so gering, dass sie zu einer Destillation kaum ausreicht, so kann die Anwesenheit dieser beiden Verbindungen collectiv derart entdeckt werden, dass man eine Probe mit etwas Chromsäure versetzt und erwärmt, wobei einerseits die grüne Färbung der Flüssigkeit, durch das reducirte Chromoxyd verursacht, anderseits der Geruch nach Aldehyd oder nach Essigsäure die Gegenwart derselben andeutet. Vorprüfung der Lösungen.

Die weitere Analyse derartiger Flüssigkeiten kann erst nach Entfernung dieser Lösungsmittel vorgenommen werden, was durch Aufkochen derselben zu bewirken ist.

Herstellung von Lösungen zum Zwecke analytischer Untersuchungen.

176. Die Untersuchung auf nassem Wege setzt voraus, dass das Untersuchungsobject in einer für die Anwendung der Reagentien geeigneten Auflösung vorhanden ist. Liegen daher feste Substanzen zur Untersuchung vor, so müssen dieselben in gepulvertem Zustande der Einwirkung von Lösungsmitteln unterworfen werden.

Als Lösungsmittel kommen in erster Reihe in Anwendung: 1. Wasser, 2. Chlorwasserstoffsäure, 3. Salpetersäure, 4. Königswasser, d. h. eine Mischung aus 2—3 Theilen Chlorwasserstoffsäure mit 1 Theil Salpetersäure. Substanzen, welche von keinem dieser Lösungsmittel gelöst werden, sind aufzuschliessen, d. h., man schmilzt sie, innig gemengt, mit einem Gemische aus gleichen Aequivalenten Kalium- und Natriumcarbonat zusammen, und nachdem sie einige Zeit in Schmelzung erhalten wurden, zieht man die erkaltete Schmelze in Wasser vollständig aus. Hiebei wird ein Theil der Bestandtheile in die alkalihältige Lösung überführt, während der andere, ungelöst gebliebene Theil in Verbindungen überführt ist, die sich in einer der vorgenannten Säuren lösen. Lösungsmittel.

Wahl derselben. Bei der Wahl der Lösungsmittel hat man sich an die physikalischen Eigenschaften des Untersuchungsobjectes zu halten. Man wird also einen Körper von ausgesprochenem metallischen Habitus nicht in Wasser, Körper von deutlichem Salzhabitus nicht sofort in Säuren zu lösen versuchen. Die bei der Vorprüfung gewonnenen Aufschlüsse geben häufig auch Aufschluss über das Verhalten der Körper zu Lösungsmitteln.

Beim Behandeln der Körper mit Lösungsmitteln findet nicht immer ein rein physikalischer Vorgang statt, wobei der Körper chemisch unverändert bleibt. Dies ist in der Regel nur beim Lösen der Körper in reinem Wasser der Fall, wiewohl auch dabei chemische Umsetzungen eintreten können, indem aus normalen Metallsalzen basische, in Wasser unlösliche Verbindungen gefällt werden, dies ist bei den Chlorverbindungen des Antimons, bei Wismuth- und bei einigen Quecksilbersalzen der Fall. Sobald Säuren zur Herstellung von Lösungen in Verwendung kommen, findet eine chemische Aenderung statt, die je nach Beschaffenheit des zu lösenden Körpers eine sehr verschiedene sein kann.

In Rücksicht der Löslichkeit der Körper mögen nachstehende Bemerkungen zur Orientirung dienen.

a) in Wasser. In Wasser lösen sich *a*) die meisten mineralischen und viele organische Säuren; *b*) die Hydroxyde der Alkali- und der Erdalkalimetalle (nur Magnesiumhydroxyd ist wenig löslich), die correspondirenden Schwefelverbindungen derselben: die erhaltenen Lösungen reagiren alkalisch; *c*) fast sämmtliche Salze der Alkalimetalle; *d*) alle normalen salpetersauren, chlorsauren, unterschwefligsauren und die meisten schwefligsauren Metallsalze; *e*) die schwefelsauren Salze, ausgenommen das schwefelsaure Blei, Baryum und Strontium; schwerlöslich sind das Calcium-, Quecksilber- und Silbersulfat; *f*) die sauren phosphorsauren Salze; *g*) die Chlormetalle, ausgenommen Chlorsilber und Quecksilberchlorür; schwerlöslich ist das Chlorblei; *h*) die meisten Brom- und Jodmetalle; *i*) die meisten Borate, darunter sind nur die borsauren Alkalien leicht löslich; *k*) die Cyanverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden und viele damit gebildete Doppelcyanüre schwerer Metalle.

b) in Chlorwasserstoffsäure. Die Chlorwasserstoffsäure wirkt lösend auf:

Metalle, die, mit wasserhältigen Säuren in Berührung, Wasserstoff entwickeln,
fast alle Metalloxyde durch Bildung von Chloriden,
Metallsuperoxyde unter Entwicklung von Chlor,
viele Schwefelmetalle unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, mitunter erfolgt Ausscheidung von Schwefel,
Carbonate unter Entwicklung von Kohlensäure,
Cyanmetalle unter Freiwerden von Blausäure,
Phosphate und Borate unter Bildung saurer Salze,
Silicate, insbesondere Zeolithe, unter Ausscheidung von Kieselsäurehydrat.

c) in Salpetersäure. Von den in Chlorwasserstoffsäure nicht löslichen Körpern werden in Salpetersäure gelöst: die Metalle, mit Ausnahme von Gold und Platin, die Schwefelmetalle, ausgenommen Schwefelquecksilber, das Quecksilberchlorür. In unlösliche Oxyde werden durch Salpetersäure verwandelt: das Antimon und das Zinn und die Schwefelverbindungen derselben.

In Königswasser lösliche Verbindungen. Vom Königswasser werden aufgenommen: das Gold, Platin, das Schwefelquecksilber und Schwefelarsen, das Antimonoxyd und auch das Zinnoxyd, wenn es nicht zuvor geglüht wurde.

Auch in Königswasser unlöslich sind: Fluormetalle, Silicate und Kieselsäure, die Sulfate von Blei, Baryum und Strontium, das Chlorsilber, geglühte Oxyde, namentlich: Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd, Zinnoxyd, Schwefel und Kohle, die, beide vor der Löthrohrflamme erhitzt, verbrennen. Diese Substanzen müssen aufgeschlossen werden.

Aufschliessung unlöslicher Körper. Die geglühten Oxyde schmilzt man mit saurem schwefelsaurem Kalium zusammen. Die Fluormetalle erkennt man an der Aetzung des Glases, wenn eine Probe mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird. Das Chlorsilber kann aus dem

im Königswasser Ungelösten durch Ammoniak entfernt und in der ammoniakalen Lösung durch Ansäuern mit Salpetersäure nachgewiesen werden.

177. Fast alle in Königswasser unlöslichen Körper lassen sich aufschliessen, indem man sie mit der vierfachen Menge eines Gemisches aus Kalium und Natriumcarbonat, oder mit dem doppelten Gewichte Soda und der 14fachen Menge eines Gemisches aus 1 Theil Kohle und 6 Theilen Salpeter gemengt zusammenschmilzt. Das letztere Gemenge bringt man in einen Porzellantiegel und entzündet es durch eine glühende Kohle. Nach der Verpuffung zieht man die erkaltete Masse mit Wasser aus, das ungelöst Gebliebene wird in Säuren aufgenommen, die wässerige und die saure Lösung müssen von einander getrennt untersucht werden. In ersterer sind die sauren Bestandtheile der aufgeschlossenen Verbindung, in letzterer die basischen enthalten.

Platintiegel dürfen zum Aufschliessen nicht verwendet werden, wenn man auf Grund der Vorprüfung Ursache hat, die Anwesenheit von Antimon, Zinn, Blei oder Silberverbindungen zu vermuthen.

Weitere Behandlung der mit Säuren hergestellten Lösungen

178. Die mit Säuren dargestellten Lösungen müssen, namentlich wenn Salpetersäure oder Königswasser in Anwendung gekommen ist, vorerst im Wasserbade so lange erwärmt werden, bis alles freie Chlor und die überschüssige Salpetersäure entfernt ist, indem die nachfolgende Behandlung mit Reagentien, insbesondere mit Schwefelwasserstoff, in ihren Wirkungen beeinträchtigt würde.

Behandlung der Cyanverbindungen.

179. Hat die Vorprüfung Andeutungen über die Anwesenheit von Cyan gegeben, so muss man sich zunächst gegenwärtig halten, dass neben den in Wasser löslichen Cyanverbindungen auch darin unlösliche, sowohl einfache als auch Verbindungen von Metallen mit dem Ferrocyan etc., also Doppelcyanüre, vorhanden sein können. Die einfachen Cyanverbindungen werden alle durch Kochen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle und Blausäure zersetzt. Die weitere Analyse dieser Lösungen begegnet daher keinen Schwierigkeiten. Die aus Cyan mit Eisen (auch mit Mangan, Chrom, Nickel, Cobalt) und anderen Metallen bestehenden Doppelcyanüre dagegen, die Ferro- und Ferricyanüre etc., zeigen gegen Schwefelwasserstoff und auch gegen andere Reagentien ein ganz abweichendes Verhalten und erleiden durch Säuren so verwickelte Zersetzungen, dass die damit gewonnenen Lösungen nicht weiter nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse geprüft werden können. Man zieht es daher vor, das Untersuchungsobject, nachdem es durch Kochen mit Wasser von allen löslichen Substanzen befreit worden ist, in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure, der ein wenig Wasser zugesetzt wurde, zu übergiessen und dann so lange zu kochen, bis die freie Schwefelsäure verdampft ist. Der Rückstand besteht aus schwefelsauren Metallsalzen, die der weiteren Analyse unterzogen werden können. Bei diesem Vorgehen werden aber nicht blos die Cyanverbindungen zersetzt, sondern auch alle in der Substanz enthaltenen Säuren, die durch die Schwefelsäure freigemacht wurden, verflüchtigt. Soll also die Analyse nicht blos auf die Basen beschränkt bleiben, so muss ein Theil des Untersuchungsobjectes auch noch mit Kali oder Natronlauge ausgekocht und die dabei erhaltene filtrirte Lösung nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nach gewöhnlicher Art auf Säuren geprüft werden.

Systematischer Gang bei der Analyse anorganischer Körper.

Bei jeder chemischen Untersuchung muss die Prüfung auf die basischen Bestandtheile des Untersuchungsobjectes von der Auffindung der sauren Bestandtheile gesondert vorgenommen und deshalb die vorliegende Probe in zwei Theile getheilt werden; der eine Theil wird zur Untersuchung auf Basen, der andere Theil wird zur Untersuchung auf Säuren verwendet.

A) Untersuchung auf Metallbasen.

Hiebei wird nur auf diejenigen Metalle Rücksicht genommen, deren Verbindungen praktische Anwendung finden und daher Gegenstand häufigeren Verkehres sind.

Trennung in Gruppen.

Zum Zwecke der Analyse lassen sich sämmtliche Metalle in nachfolgende Gruppen trennen:

1. Metalle, deren Schwefelverbindungen in Wasser, in verdünnten Säuren und in alkalischen Flüssigkeiten unlöslich sind, daher aus allen ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Zu dieser Gruppe zählen Silber, Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismuth, Cadmium.
2. Metalle, deren Schwefelverbindungen in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Schwefelalkalien aber löslich sind, daher zuverlässig nur aus sauern Flüssigkeiten gefällt werden. Dahin gehören Platin, Gold, Zinn, Antimon und Arsen (unter den seltener vorkommenden Metallen auch Wolfram und Molybdän).
3. Metalle, deren Schwefelverbindungen in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren löslich sind, aber aus ammoniakalischen Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Dahin gehören Nickel, Kobalt, Eisen, Zink (von den selteneren Uran, Thallium, Indium).

   Die Reactionsbedingungen, unter welchen diese Metalle durch Schwefelwasserstoff, beziehungsweise Schwefelammonium gefällt werden, sind zugleich dieselben, unter welchen die Salze des Aluminiums und Chroms als Metallhydroxyde niedergeschlagen werden, da sie auf nassem Wege keine Schwefelmetalle bilden, und unter welchen die Phosphate und Oxalate der alkalischen Erden sich unlöslich abscheiden, weil sie in alkalischen Flüssigkeiten ihre Löslichkeit einbüssen.

   In dieser Gruppe sind daher neben Schwefelverbindungen auch Hydroxyde und die genannten Salze enthalten.
4. Metalle, deren Schwefelverbindungen in Wasser löslich, deren phosphorsaure und kohlensaure Salze aber bei Anwesenheit von Ammoniak unlöslich sind, daher durch phosphorsaures Natrium und auch durch kohlensaures Ammonium gefällt werden. Dahin gehören Baryum, Strontium und Calcium, und mit Rücksicht auf die Fällbarkeit durch phosphorsaures Natrium auch Magnesium.
5. Metalle, die durch keines der vorgenannten Reagentien gefällt werden: Kalium, Natrium, Lithium (Caesium, Rubidium).

Abscheidung der einzelnen Gruppen.

181. Werden die Reactionsbedingungen so hergestellt, dass in der angeführten Reihenfolge die Gruppenreagentien in Wirksamkeit gesetzt werden können, so gelingt es, sämmtliche Metalle in Gruppen zu sondern und dieselben durch weitere specifische Reactionen von einander zu trennen und nachzuweisen. Unerlässlich ist es hiebei, jedes Gruppenreagens in der Menge anzuwenden, die nöthig ist, um alle zur Gruppe gehörigen im Untersuchungsobjecte vorhandenen Metalle zu fällen und zu dem Zwecke noch einen geringen Ueberschuss desselben zuzusetzen. Man erkennt diesen bei Anwendung von Schwefelwasserstoff und von Schwefelammonium schon an dem Geruche, in zuverlässigster Weise aber daran, dass die vom erhaltenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch einige Tropfen des zugesetzten Reagens nicht mehr getrübt wird. Selbstverständlich ist es, dass die später nachfolgenden Gruppenreagentien der zu untersuchenden Lösung erst dann zuzusetzen sind, wenn die durch das vorangegangene Gruppenreagens erzeugte Fällung vollständig ausgeschieden und behufs weiterer Untersuchung auf einem besonderen Filter gesammelt worden ist. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird mit Wasser, dem einige Tropfen des Reagens zugesetzt werden, vollständig ausgewaschen. Das erste Waschwasser lässt man in die abfiltrirte Lösung fliessen, das weitere sammelt man in besonderem Gefässe, ohne es weiter zu berücksichtigen. Es ist unerlässlich, das Auswaschen der Niederschläge vollkommen durchzuführen, denn bliebe in denselben abfiltrirte Flüssigkeit zurück, so werden auch die darin noch

gelösten Metalle dem Niederschlage beigemengt bleiben, die specifischen Reactionen sich daher in ihren charakteristischen Eigenthümlichkeiten nicht entwickeln können.

182. Erzeugt ein Gruppenreagens keine Fällung, ungeachtet die Reactionsbedingungen dafür vorhanden sind, so bedeutet dieses negative Ergebniss, dass kein Glied der betreffenden Gruppe in der Lösung zugegen und daher ein weiterer Zusatz des Reagens überflüssig ist. Man geht also zum folgenden Gruppenreagens über. Man erspart an Zeit und an Materiale, wenn man zunächst an einer kleinen Probe der Lösung sich überzeugt, welche Gruppenreactionen positive, welche negative Resultate geben. Man setzt daher einer solchen nach dem Ansäuern mit Salzsäure Schwefelwasserstoff im Ueberschusse zu, entsteht ein Niederschlag, filtrirt man denselben ab, er enthält die Metalle der ersten und zweiten Gruppe. Das Filtrat wird mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt. Die Fällung besteht aus den in der dritten Gruppe fällbaren Metallen. In dem hiebei erhaltenen Filtrate sind noch die Metalle der vierten Gruppe und die Alkalimetalle enthalten. Gibt Ammoniak und kohlensaures Ammonium einen Niederschlag, so kann in demselben Baryum, Strontium und Calcium vorhanden sein; das Filtrat theilt man in zwei Theile, den einen Theil versetzt man mit phosphorsaurem Natrium, eine Fällung zeigt Magnesium an. Den anderen Theil verdampft man zur Trockene und erhitzt den Trockenrückstand, welcher die bei den vorausgegangenen Proben theils zugesetzten, theils gebildeten Ammoniumsalze enthält, bis zum Glühen. Ein hierbei bleibender Rückstand, der im Wasser löslich ist, gibt Zeugniss von der Anwesenheit von Alkalimetallen. Aus den Ergebnissen dieses Vorversuches erhält man Anhaltspunkte, sowohl für die Gruppenreagentien, welche bei der Untersuchung auf Basen zuzusetzen sind, als auch für die weitere Behandlung der damit erzeugten Fällungen, insbesondere, ob das sorgfältigere Auswaschen eines Niederschlages nöthig ist, oder ob es, weil keine weiteren Gruppen im Untersuchungsobject enthalten sind, entfallen kann. Orientirende Reactionen.

Verfahren bei Gruppenfällungen.

183. Vor Allem hat man behufs der Analyse aus etwa einem bis zwei Grammen der Substanz eine wässerige, oder, wenn die Substanz sich in Wasser gar nicht oder nur zum Theile gelöst hat, eine saure Lösung zu bereiten. Hat man eine Substanz vor sich, die theils von Wasser, theils von Säure aufgenommen wurde, so wird die wässerige und die sauere Lösung für sich nach demselben Gange der Untersuchung unterzogen. Gang der Untersuchung.

Die wässerige Lösung muss vor Allem auf ihr Verhalten zu Lackmuspapieren geprüft werden, weil als erstes Reagens, das zur Herstellung der Reactionsbedingungen erforderlich ist, Chlorwasserstoffsäure in Anwendung kommen muss, diese aber in alkalisch und auch in neutral reagirenden Lösungen Erscheinungen bewirkt, die in sauer reagirenden Lösungen nicht auftreten, und daher nur bei Kenntniss der Reaction der Lösung ihre richtige Deutung finden. a) Zusatz von Chlorwasserstoffsäure.

In neutral reagirenden wässerigen Lösungen kann durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Chlorentwicklung, zuweilen auch ein Farbenwandel der Lösung eintreten, letztere hätte für den Gang der Analyse nichts zu bedeuten, erstere aber verhindert die Wirkung des als erstes Gruppenreagens anzuwendenden Schwefelwasserstoffs, indem unter Ausscheidung von Schwefel Chlorwasserstoffsäure gebildet wird. Eine Chlorentwicklung tritt auf in Lösungen, die leicht reducirbare Sauerstoffsäuren — Chlor-Brom-Jodsäure, Chromsäure, Uebermangansäure, unterchlorige Säure, auch salpetrige Säure — enthalten, indem aus dem Sauerstoff dieser Säuren und dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure Wasser gebildet und Chlor zum Theile frei gemacht wird. ($KClO_3 + 6\,HCl$ gibt $KCl + 3\,H_2O + 6\,Cl$. und $3\,H_2S + 6\,Cl$ bilden $6\,HCl + 3\,S$.) Reactionserscheinungen: in neutralen.

in alkalischen

Aus alkalisch reagirenden Lösungen kann durch Chlorwasserstoffsäure eine Fällung bewirkt werden, die in sauer reagirender Lösung nicht auftritt; dies ist der Fall bei Gegenwart von:

Polysulfureten der Alkalimetalle, in welchen Schwefelmetalle (Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn, wohl auch Schwefelgold und Schwefelplatin) gelöst sind, die durch zugesetzte Chlorwasserstoffsäure ihres Lösungsmittels beraubt, ausgeschieden werden; aus dem Polysulfuret wird gleichzeitig Schwefel gefällt, indem Bildung von Alkalichloriden und von Schwefelwasserstoff erfolgt. (Aus $K_2 S_3 + 2 H Cl$ entsteht $2 K Cl + H_2 S + S_2$.)

Cyanüren der Alkalimetalle, in welchen Cyanverbindungen schwererer Metalle gelöst sind, dieselben werden unter Bildung von Alkalichlorid und Blausäure zersetzt und die schweren Cyanmetalle fallen nieder. (Aus KCy + AgCy + HCl entsteht KCl + HCy + AgCy.)

Kieselsauren Alkalien, aus welchen durch die Chlorwasserstoffsäure Kieselsäure gallertig niedergeschlagen wird.

In Alkalien löslichen Metalloxyden, Thonerde, Zinkoxyd, Bleioxyd etc.; es entsteht durch die zugesetzte Chlorwasserstoffsäure anfänglich eine Fällung, die jedoch bei weiter zugesetzter Säure, Chlorblei ausgenommen, wieder verschwindet und dann nicht störend für die weiteren Operationen ist.

Liegen alkalische Lösungen zur Untersuchung vor, aus welchen durch Chlorwasserstoffsäure die vorerwähnten Fällungen erzeugt werden, so ist es das Zweckmässigste, solche Lösungen mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zu versetzen, dann zur Trockene zu verdampfen und den mässig erhitzten Rückstand wieder mit Lösungsmitteln zu behandeln, um zur Analyse geeignete Lösungen zu erhalten.

Liegen neutral reagirende Lösungen zur Untersuchung vor, die beim Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickeln, so muss vor Allem durch Erwärmen das Chlor aus der Lösung entfernt sein, bevor Schwefelwasserstoff als Gruppenreagens zugesetzt werden darf.

in sauren Lösungen.

Sauer reagirende Lösungen können bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gleichfalls Fällungen veranlassen, wenn in denselben Silber-, Quecksilberoxydul- oder Bleiverbindungen enthalten sind. Der Niederschlag ist weiss gefärbt; trennt man ihn durch Filtration von der Lösung und behandelt man ihn zunächst mit kochendem Wasser, so erhält man eine Flüssigkeit, die auf Zusatz von Schwefelsäure einen weissen Niederschlag abscheidet, wenn Blei vorhanden war. Wird der weisse Filterrückstand, nachdem er mit kochendem Wasser behandelt und gewaschen wurde, mit Ammoniak übergossen, so färbt sich derselbe schwarz, wenn Quecksilberoxydulverbindungen anwesend waren, er bleibt weiss, wenn derselbe nur aus Chlorblei besteht und verschwindet, falls er nur Chlorsilber ist, das man in dem ammoniakalen Filtrate auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure nachweisen kann, indem es wieder unverändert gefällt wird.

Aus neutral reagirenden Lösungen können die drei genannten Metalle, deren Chlorverbindungen in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich oder schwer löslich (Chlorblei) sind, gleichfalls durch Chlorwasserstoffsäure gefällt werden. Enthält jedoch eine solche Lösung eine oxydirende Säure, so wird für die Quecksilberoxydulverbindung die Reactionsbedingung geändert, indem sie in die Quecksilberoxydverbindung verwandelt wird, deren correspondirendes Chlorid in Wasser löslich und durch Chlorwasserstoffsäure nicht fällbar ist.

Es ist jedenfalls zweckmässig, den etwaigen, mit Chlorwasserstoffsäure erzeugten Niederschlag unter Berücksichtigung der vorstehenden Bemerkungen von der Flüssigkeit zu trennen und, nachdem er gewaschen ist, gesondert der weiteren Analyse zu unterziehen.

Behufs Trennung sämmtlicher Basen in Gruppen ist folgenderart vorzugehen:

Man versetzt die hiefür bestimmte Lösung, wenn nicht ohnehin bei ihrer Herstellung Chlorwasserstoffsäure angewendet wurde, mit Chlorwasserstoffsäure bis zur

stark sauren Reaction, und falls ein Niederschlag entsteht, bis derselbe nicht mehr zunimmt, filtrirt denselben ab und unterwirft ihn, wie vorerwähnt, der weiteren Untersuchung.

b) Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die salzsaure Lösung.

184. In die wenn nöthig abfiltrirte klare Lösung leitet man gewaschenes Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung und überzeugt sich zeitweilig an einer herausgenommenen abfiltrirten Probe, ob Schwefelwasserstoffwasser noch eine Fällung bewirkt. Ist dies nicht mehr der Fall, so sind alle aus sauren Lösungen fällbaren Metalle in Schwefelmetalle verwandelt; man begünstigt ihre Ausscheidung durch gelindes Erwärmen, sammelt sie auf einem Filter, das, um die Oxydation des Niederschlags durch den Luftzutritt zu verhindern, bedeckt zu halten und mit schwefelwasserstoffhältigem Wasser nachzuwaschen ist, bis eine Probe des Waschwassers auf Platinblech verdunstet, keinen feuerbeständigen Rückstand lässt. Der Niederschlag enthält die Schwefelmetalle der ersten und zweiten Gruppe. Um sie von einander zu trennen, durchstösst man das Filter und spühlt den Niederschlag mit gelbem Schwefelammonium in ein Kölbchen und erwärmt gelinde; sollte hiebei eine vollkommene Lösung erfolgen, so sind nur die Schwefelmetalle der zweiten Gruppe vorhanden; bleibt auch Ungelöstes, so sind auch die der ersten Gruppe zugegen. Man trennt durch Filtration, wäscht den Filterrückstand vollkommen mit Schwefelammonium hältigen Wasser aus. Filtrat und Filterrückstand werden, wie weiter unten angegeben, näher untersucht.

Ausscheidung der Schwefelmetalle der 1. u. 2. Gruppe.

Trennung mittelst Schwefelammonium.

c) Fällung der Metalle der 3. Gruppe durch Ammoniak oder Schwefelammonium.

185. Das saure Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage versetzt man mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction; sollte hiebei nur wenig Ammoniak verbraucht worden sein, setzt man auch etwas Chlorammoniumlösung, und hierauf, ohne Rücksicht, ob ein Niederschlag eintritt oder nicht, Schwefelammonium im Ueberschusse zu. Hiedurch sind alle Bedingungen erfüllt, um alle zur dritten Gruppe gehörigen Metalle, als Schwefelmetalle oder als Hydroxyde zu fällen und zugleich die phosphorsauren und kleesauren alkalischen Erden abzuscheiden. Auch dieser Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und nachdem er mit Schwefelammonium hältigem Wasser ausgewaschen ist, der weiteren Analyse unterzogen.

d) Fällung der alkalischen Erden.

186. Das Filtrat vom Schwefelammoniumniederschlage wird zunächst mit Chlorwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, um das vorhandene überschüssige Schwefelammonium zu zersetzen; sodann wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, um das Schwefelwasserstoffgas zu entfernen und den ausgeschiedenen Schwefel zu Klumpen zu vereinigen und ein klares Filtrat zu erhalten, das sodann mit Ammoniak neutralisirt und mit kohlensaurem Ammoniak versetzt wird. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und gewaschen, er enthält die Carbonate von Baryum, Strontium und Calcium, die mit specifischen Reactionen von einander zu trennen und zu bestimmen sind.

e) Nachweis von Alkalimetallen.

In der von der Ammoniumcarbonatfällung abfiltrirten Flüssigkeit ist noch auf Magnesium und auf die Alkalimetalle zu prüfen.

Nachweis der einzelnen Glieder jeder Gruppe.

Bestandtheile der ersten Gruppe.

Nachweis der Glieder der 1. Gruppe und zwar von:

187. Diese Bestandtheile sind in dem in Schwefelammonium nicht löslichen Theile des Schwefelwasserstoffniederschlages als Schwefelmetalle enthalten; von ihnen ist das Schwefelsilber, Schwefelquecksilber, Schwefelblei, Schwefelwismuth, Schwefelkupfer schwarzbraun, das Schwefelcadmium aber gelb gefärbt. Ist also der Rückstand rein gelb, so kann

derselbe nur aus Schwefelcadmium bestehen, zeigt er aber eine dunkle Färbung, so hat man auf sämmtliche Glieder der Gruppe bei der weiteren Untersuchung Bedacht zu nehmen. Zu dem Ende wird der auf dem Filter befindliche und gewaschene, noch feuchte Niederschlag mittelst eines Glasstabes in ein kleines Becherglas gebracht und mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, bis sich keine salpetrigsauren Dämpfe mehr entwickeln. Die Salpetersäure lässt das Schwefelquecksilber unverändert, die anderen Schwefelmetalle aber werden in salpetersaure Salze, das Blei zum Theil in schwefelsaures Blei verwandelt, das sich als weisser Niederschlag ausscheidet; meist schwimmen zusammengeballte Flocken von ausgeschiedenem Schwefel in der Flüssigkeit, der aber durch eingeschlossene Schwefelmetalle keine rein gelbe Farbe zeigt. Man filtrirt die mit wenig Wasser verdünnte salpetersaure Lösung in ein Becherglas, wäscht den Rückstand, den man möglichst im Becherglase zurückzuhalten sucht, was seiner Schwere wegen leicht geschehen kann, und digerirt ihn zunächst mit einer ammoniakalen Lösung von Weinsäure, in der sich das schwefelsaure Blei löst, aus der Lösung aber nach Zusatz von Schwefelwasserstoff wieder als Schwefelblei gefällt und durch dieses Verhalten nachgewiesen wird. Bleibt nach Entfernung des Bleisulfats ein schwarzer Rückstand, so besteht er aus Schwefelquecksilber, das behufs näherer Prüfung in Königswasser zu lösen ist. Man verdampft die überschüssige Säure, nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf und setzt Zinnchlorürlösung zu: es scheidet sich das Quecksilber als grauer Metallschlamm ab. Anstatt mit Zinnchlorür kann das Quecksilber auch durch Kalilösung nachgewiesen werden, welche gelbes Quecksilberoxyd fällt. An Empfindlichkeit steht diese Reaction der mit Zinnchlorür nach. Zinnchlorür wirkt auf das beim Lösen in Königswasser gebildete Quecksilberchlorid derart, dass sich Zinnchlorid und Quecksilberchlorür bei mehr Zinnchlorürlösung aber metallisches Quecksilber bildet nach dem Schema: $Sn\,Cl_2 + 2\,Hg\,Cl_2$ geben $Sn\,Cl_4 + Hg_2\,Cl_2$; $Hg_2\,Cl_2 + Sn\,Cl_2$ setzen sich um in $Hg_2 + Sn\,Cl_4$.

Blei.

Quecksilber.

Die salpetersaure, vom schwefelsauren Blei und Schwefelquecksilber abfiltrirte Lösung enthält, wenn Blei überhaupt vorhanden war, gleichfalls Blei gelöst. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird dasselbe gefällt und durch Filtration getrennt. Aus dem Filtrat kann zunächst das allfällig vorhandene Silber — was wohl bei richtig eingehaltenem Gang der Analyse (pag. 96) kaum vorkommen dürfte — durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber entfernt werden. Das Filtrat von Chlorsilber oder, wenn dies nicht vorhanden war, von Bleisulfat wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt, dadurch wird Wismuthhydroxyd — das seine Anwesenheit schon durch die milchige Trübung verräth, die beim Zusatz von Wasser in der salpetersauren Lösung eintritt — vollständig ausgeschieden; in der ammoniakalischen Lösung kann auch Kupfer und Cadmium enthalten sein; ersteres verräth seine Anwesenheit durch die mehr oder minder blaue Färbung der ammoniakalen Lösung; ist letztere farblos, so kann in derselben das Cadmium mit Schwefelwasserstoff an der entstehenden gelben Färbung direct nachgewiesen werden. Wäre jedoch gleichzeitig Kupfer vorhanden, so setzt man der blauen Lösung Cyankalium bis zur Entfärbung und dann Schwefelwasserstoff zu, wobei nur das Cadmium gefällt wird, das Kupfer aber in Lösung bleibt.

Silber (?)

Wismuth.

Kupfer.

Cadmium.

Bestandtheile der zweiten Gruppe:

Nachweis der Glieder der 2. Gruppe und zwar von:

188. Diese finden sich in dem in Schwefelammonium löslichen Theile des Schwefelwasserstoffniederschlages und werden aus dieser Lösung durch Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Ist nur ein Glied der Gruppe vorhanden, so kann schon an der Färbung des Niederschlages auf die wahrscheinliche Anwesenheit desselben geschlossen werden, das Antimonsulfid zeigt eine orangerothe, das Schwefelarsen eine eigelbe, das Schwefelzinn eine strohgelbe Färbung. Durch den beigemengten, aus dem gelben Schwefelammonium ausgeschiedenen Schwefel werden aber die charakteristischen Färbungen der vorgenannten

Schwefelmetalle abgeschwächt. Sollte man also im Zweifel sein, ob der lichtgelbe Niederschlag ausgeschiedener Schwefel sei oder doch Schwefelmetalle enthalte, die weiter zu prüfen sind, so erhält man Aufschluss, wenn der auf einem Filter gesammelte, gewaschene und dann getrocknete Niederschlag mit Schwefelkohlenstoff behandelt wird, in dem sich der Schwefel, unter Rücklass allfällig vorhandener Schwefelmetalle, löst. Sollte das Untersuchungsobject Gold oder Platin enthalten, so verräth sich ihre Anwesenheit an der dunkelschwarzen Färbung des aus der Schwefelammoniumlösung durch Salzsäure abgeschiedenen Niederschlages. Nebenbei muss aber darauf Bedacht genommen werden, dass auch das Schwefelkupfer in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich ist, dass insbesondere erheblichere Mengen desselben in schwefelhältigem (stärker gelbem) Schwefelammonium beim Erwärmen in Lösung kommen und beim Ansäuern ausgeschieden werden.

Arsen.

Behufs näherer Untersuchung wird der aus der Schwefelammoniumlösung erhaltene Niederschlag auf einem Filter gesammelt und vollkommen ausgewaschen. Wird die Prüfung nur auf den Nachweis von Arsen, Antimon und Zinn beschränkt, so bringt man den vom Filter getrennten Niederschlag in ein Becherglas, übergiesst ihn mit concentrirter Salzsäure und erwärmt. Schwefelantimon und Schwefelzinn werden unter Bildung von Chloriden gelöst, das Schwefelarsen bleibt ungelöst. Man trennt Lösung und Rückstand durch Filtration, wäscht letzteren und übergiesst ihn mit kohlensaurem Ammonium. Das Schwefelarsen geht in Lösung und wird aus derselben durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in gelben Flocken niedergeschlagen. Zur weiteren Prüfung wird das getrocknete Schwefelarsen mit einem Gemische aus trockenem kohlensaurem Natrium und Cyankalium gemengt und nachdem es scharf getrocknet wurde, in einem Glühröhrchen erhitzt, wobei sich ein Metallspiegel an den kälteren Stellen der Proberöhre ansetzt. Ein etwa auf dem Filter bleibender, dunkler gefärbter Niederschlag aus den Sulfiden von Gold, Platin und Kupfer bleibt unberücksichtigt.

Gold und Platin.

Die salzsaure, das Antimon und Zinn enthaltende Lösung wird zunächst durch Erwärmen vom Schwefelwasserstoff befreit. Bringt man in die warme Lösung rostfreien Eisendraht, so scheidet sich das Antimon, wenn es vorhanden ist, als schwarzer Metallschlamm ab; findet eine weitere Ausscheidung aus der warmen, noch freie Säure haltenden Lösung nicht mehr statt, so entfernt man den Eisendraht, filtrirt die klare, nunmehr durch das gebildete Eisenchlorür grün gefärbte Lösung in eine Proberöhre und fügt einige Tropfen Quecksilberchlorid zu. Bei Gegenwart von Zinn wird entweder Quecksilberchlorür weiss oder metallisches Quecksilber (pag. 98) grau gefällt. Der aus Antimon bestehende Metallschlamm wird mit Wasser gewaschen und mit Salzsäure erwärmt, um etwa mitgefälltes Zinn zu lösen, und dann getrocknet; die salzsaure Lösung prüft man mit Quecksilberchlorid auf die Anwesenheit von Zinn, das getrocknete Metallpulver wird mit Soda zu einem Kügelchen geformt und ein Kohlengrübchen mit der Löthrohrflamme erhitzt. Dabei bildet sich ein sprödes Metallkorn, aus dem sich ein dichter weisser Rauch von Antimonoxyd entwickelt, der auf der Kohle einen weissen Beschlag gibt. Das Metallkorn erscheint nach dem Erkalten mit kleinen glänzenden Krystallnadeln bedeckt.

Antimon.

Zinn.

Ein anderes Verfahren zur Prüfung der Schwefelmetalle dieser Gruppe ist folgendes:

Der sorgfältigst gewaschene und dann getrocknete Niederschlag wird mit etwa dem doppelten Gewichte eines Gemisches aus gleichen Theilen chlorfreiem, trockenem, kohlensaurem und salpetersaurem Natrium innig gemengt und sodann in kleinen Portionen in einen Porzellantiegel eingetragen, in dem zwei Theile salpetersaures Natrium zum Schmelzen gebracht sind. Schmilzt die Masse nach beendetem Eintragen des Gemenges ohne Aufbrausen ruhig, so giesst man dieselbe auf einer reinen Porzellanplatte aus, bringt sie nach dem Erkalten in eine Reibschale, weicht den im Tiegel haftenden Theil der Schmelze in Wasser auf und bringt dieses in die Reibschale. Hat sich durch Zerreiben mit dem Pistill ein unfühlbarer Schlamm gebildet,

Nachweis nach anderer Methode.

so bringt man denselben auf ein Filter. Die Schmelze besteht aus schwefelsaurem Natrium (entstanden aus dem Schwefel der oxydirten Schwefelmetalle), aus arsensaurem` und aus antimonsaurem Natrium, aus Zinnoxyd, nebst salpeter-salpetrigsaurem und kohlensaurem Natrium. War Gold und Platin im Untersuchungsobject, so finden sich auch diese beiden Metalle in der Schmelze, die bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinn und Gold eine hellrothe Farbe zeigt.

Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser geht neben den Natronsalzen das arsensaure Natrium in Lösung, das antimonsaure Natrium, das Zinnoxyd und die beiden Edelmetalle bleiben zurück. Man hat also das Filtrat auf Arsen, den Filterrückstand (der, um die Lösung des antimonsauren Natriums zu verhindern, mit einem Gemische aus gleichen Theilen Wasser und Weingeist sorgfältig gewaschen sein muss) auf die anderen genannten Metalle zu prüfen.

Zu dem Ende wird das Filtrat mit Salpetersäure neutralisirt, dann schwach angesäuert, erhitzt, damit die Kohlensäure und salpetrige Säure entweichen; sollte die Flüssigkeit getrübt erscheinen (durch Spuren von Zinnoxyd), so wird filtrirt. Die filtrirte oder ohnehin klar erhaltene Lösung theilt man in zwei Theile. Den einen Theil versetzt man mit salpetersaurem Silber, im Falle sich Chlorsilber ausscheidet (vom Chlorgehalte der Soda oder des Salpeters, oder wenn die Schwefelmetalle nicht vollkommen gewaschen waren), muss abermals filtrirt werden, hierauf setzt man sehr vorsichtig verdünnte Ammoniakflüssigkeit der klaren Lösung derart zu, dass das Ammoniak über der Probeflüssigkeit eine Schichte bildet; es zeigt sich bei Anwesenheit der Arsensäure eine rothbraune Trübung, oder ein solcher Niederschlag, der aber im überschüssigen Ammoniak sowohl als in freier Salpetersäure sich sofort löst und aus arsensaurem Silber besteht.

Dem anderen Theile der neutralisirten Lösung setzt man überschüssiges Ammoniak und dann eine Mischung aus Chlorammonium und schwefelsaurem Magnesium zu. Nach dem Umrühren mit einem Glasstäbchen scheiden sich Krystalle von arsensaurem Ammonium-Magnesium ab, die mit weiteren specifischen Arsenreactionen geprüft werden können.

Im Filterrückstande ist das antimonsaure Natrium als weisser pulveriger Körper, das Zinnoxyd in Form weisser Flocken, das Gold und Platin in metallischem Zustande, und allfällig auch spurenweise Kupferoxyd vorhanden. Man bringt den Rückstand in einem Bechergläschen durch concentrirte Salzsäure bei gelindem Erwärmen zur Lösung. Gold und Platin bleiben ungelöst (und können, in Königswasser gelöst näher durch ihre specifischen Reactionen geprüft werden). Aus der Lösung fällt man durch einige Körnchen Zink das Antimon und Zinn in metallischem Zustande, ist die Gasentwicklung zu Ende, so wird etwa ungelöstes Zink entfernt, die zinkhältige Lösung vorsichtig abgegossen und der metallhältige Rückstand wieder mit Salzsäure behandelt. Nun löst sich nur mehr das Zinn als Zinnchlorür auf, seine Anwesenheit wird mit Quecksilberchlorid nachgewiesen. Das ungelöst gebliebene Antimon wird, nachdem es mit Wasser gewaschen wurde, in schwachem Königswasser gelöst und aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff als orangerothes Schwefelantimon gefällt, kann jedoch auch durch sein Verhalten auf Kohle beim Erhitzen mit der Löthrohrflamme nachgewiesen werden.

Bestandtheile der dritten Gruppe:

Nachweis der Glieder der 3. Gruppe.

189. Wie pag. 94 bemerkt, sind die Reactionsbedingungen, unter welchen Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Zink als Schwefelmetalle gefällt werden, auch dieselben, unter welchen Chrom- und Thonerdelösungen die betreffenden Hydroxyde (Chrom- und Aluminiumhydroxyd) abscheiden und die, nur in sauren Flüssigkeiten löslichen Phosphate und Oxalate der alkalischen Erden unlöslich niederfallen.

Vorbemerkungen.

Wird also die chlorwasserstoffsaure Lösung, aus welcher durch Schwefelwasserstoff die Metalle der ersten und zweiten Gruppe abgeschieden wurden, oder in

welcher dieses Reagens keinen Niederschlag erzeugt hat, mit Ammoniak übersättigt, so fallen die vorgenannten Hydroxyde und Salze und, nach Zusatz von Schwefelammonium, die Metalle der dritten Gruppe nieder.

Ueber das wahrscheinliche Vorhandensein einzelner Glieder dieser Gruppe gibt schon die Vorprüfung, sowie die Beschaffenheit der Lösung und der daraus durch Ammoniak oder Schwefelammonium erzeugten Niederschläge Auskunft. War die zur Untersuchung vorliegende Substanz in Wasser vollkommen löslich und reagirte die Lösung neutral oder alkalisch, so ist schon dadurch die Anwesenheit von Phosphaten und Oxalaten der alkalischen Erden wenig wahrscheinlich. Zeigt die chlorwasserstoffsaure Lösung, aus der die Metalle der ersten und zweiten Gruppe durch Schwefelwasserstoff entfernt wurden, eine dunkler grüne Färbung, so enthält sie Chrom, wenn eine hellgrüne, Nickel, eine röthliche, Kobalt, eine gelbe, Eisenoxyd, in erheblicher Menge. Eine Lösung, die Nickel und Kobalt enthält, kann jedoch nahe farblos erscheinen, wie denn überhaupt diese Färbungen nur wahrnehmbar sind, wenn etwas grössere Mengen der Metalle vorhanden sind.

Vorprobe behufs Ermittlung der Anwesenheit von Hydroxyden oder Salzen.

190. Eine bestimmtere und für den Gang der Analyse Richtung gebende Orientirung verschafft man sich durch folgende Vorprüfung. Man erhitzt zunächst eine kleine Menge der chlorwasserstoffsauren Lösung in einer Proberöhre, um den in der Lösung enthaltenen Schwefelwasserstoff zu entfernen und setzt zuletzt einige Tropfen Salpetersäure zu; in die abgekühlte Lösung gibt man vorsichtig Ammoniak und bemerkt, ob ein Niederschlag eintritt, der auch im Ueberschusse von Ammoniak bleibt, endlich setzt man Schwefelammonium zu. Entstand weder durch Ammoniak noch durch Schwefelammonium eine Fällung, so sind Glieder dieser Gruppe überhaupt nicht vorhanden.

Entstand durch Ammoniak keine Fällung oder löste sich der anfänglich entstandene Niederschlag im Ueberschusse von Ammoniak, so ist damit die Anwesenheit von Phosphaten und Oxalaten der alkalischen Erden bestimmt und die von Eisenoxyd, Chromoxyd und Thonerde dann ausgeschlossen, wenn bei der Vorprüfung die Anwesenheit von organischen Substanzen nicht entdeckt wurde, denn die obgenannten Metallhydroxyde werden bei Anwesenheit von nichtflüchtigen organischen Säuren, Weinsäure, Citronsäure, aber auch Zucker etc. aus ihren Lösungen durch Ammoniak nicht niedergeschlagen.

Entstand durch Ammoniak eine Fällung, so kann dieselbe nebst den genannten drei Hydroxyden Phosphate oder Oxalate nur dann enthalten, wenn die ursprüngliche Substanz sich in Wasser erst unter Mitwirkung von Säure löste oder eine sauer reagirende Lösung gab.

Entstand durch Schwefelammonium ein Niederschlag, so ist die Anwesenheit von nur aus alkalischen Lösungen fällbaren Metallen angezeigt. Eisen, Nickel, Kobalt geben schwarze Niederschläge. Bei Spuren von Eisen entsteht anfänglich eine grüne Färbung und erst nach längerem Stehen der schwarze Niederschlag; das Schwefelnickel ist in Schwefelammonium spurenweise unter brauner Färbung löslich. Das Schwefelmangan zeigt eine fleischrothe, das Schwefelzink eine rein weisse Farbe; dasselbe ist in Essigsäure unlöslich, das Schwefelmangan dagegen löslich. Das Schwefelnickel und das Schwefelkobalt lösen sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht, die drei übrigen Schwefelmetalle aber leicht auf.

Gang der eigentlichen Untersuchung.

Der Gang der Untersuchung auf die Metalle der dritten Gruppe ist nun folgender.

191. Man versetzt das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage mit Chlorammonium, neutralisirt mit Ammoniak, und ohne Rücksicht, ob ein Niederschlag dadurch erzeugt wurde oder nicht, fügt man im geringen Ueberschusse Schwefelammonium zu. Die Mischung wird einige Zeit erwärmt, dann der Niederschlag von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt, derselbe mit etwas schwefelammoniumhältigem Wasser gewaschen, die abfiltrirte Flüssigkeit zur weiteren Prüfung auf die Glieder der folgenden Gruppe bei Seite gestellt.

a) Bei Abwesenheit von Phosphaten etc. Hat man keine Ursache, auf Phosphate und Oxalate bei der weiteren Untersuchung Rücksicht zu nehmen, so geht man folgenderart vor.

Man übergiesst den gut gewaschenen Niederschlag auf dem Filter mit kalter, stärker verdünnter Salzsäure (1 Theil und 5 Theile Wasser) und giesst die abfiltrirte Flüssigkeit, um allfällig Ungelöstes zur Lösung zu bringen, nochmals auf das Filter zurück. Hat sich Alles gelöst oder bleibt nur ein rein weisser Niederschlag (Schwefel) auf dem Filter zurück, so ist auf Nickel und Kobalt nicht weiter Bedacht zu nehmen. Ist aber ein schwarzer Rückstand ungelöst geblieben, so wäscht man ihn mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelammonium zugesetzt sind, und löst ihn sodann in schwachem Königswasser auf; verdampft die Lösung zur Trockene, nimmt den Rückstand in Wasser auf, fügt 1 Tropfen Natriumhydroxydlösung, etwa 10 Tropfen einer sehr concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kalium und 5 Tropfen Essigsäure zu. (Nachweis von Kobalt.) Bei Gegenwart von Kobalt scheidet sich ein gelber, feinpulveriger Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxydulkali aus. Die abfiltrirte Lösung enthält das Nickel, (Nickel.) man prüft, ob durch salpetrigsaures Kalium alles Kobalt gefällt ist, und wenn keine weitere gelbe Ausscheidung erfolgt, macht man die Lösung durch Ammoniak schwach alkalisch, sie färbt sich, wenn Nickel vorhanden ist, pflaumenblau und scheidet nach Zusatz von Natriumhydroxyd unter Entfärbung apfelgrünes Nickelhydroxyd ab.

Die salzsaure von ungelöstem Schwefelnickel und Schwefelkobalt abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Salpetersäure gekocht, um das Eisenchlorür in Chlorid zu verwandeln, mit Chlorammonium und dann mit überschüssigem Ammonium versetzt. Dadurch wird Eisenhydroxyd (rothbraun), Chromhydroxyd (graublau) und Aluminiumhydroxyd (weiss) gefällt; Manganoxydul und Zinkoxydul bleiben in Lösung und werden aus dieser durch Schwefelammonium wieder gefällt. Einen Theil dieses Niederschlages löst man in Salzsäure, versetzt die Lösung mit essigsaurem Natrium und fällt darauf das Zink (Zink.) mit Schwefelwasserstoff als weisses Schwefelzink, der andere Theil des Niederschlages wird getrocknet mit Soda und Salpeter auf dem Platinbleche zusammengeschmolzen. Die Schmelze zeigt eine grüne und beim Auflösen in Wasser eine violette oder rosarothe Färbung (Mangan.) von gebildetem mangan- und übermangansaurem Salz. Der auf dem Filter gesammelte und gewaschene Niederschlag enthält Eisenhydroxyd, Thonerde (Thonerde.) und Chromhydroxyd. Man kocht ihn mit verdünnter Kalilösung und prüft in der heiss abfiltrirten Lösung durch Zusatz von Chlorammonium auf die Anwesenheit von Thonerde, die sich weiss gallertartig ausscheidet. Den vom Kali ungelösten Rückstand mengt man mit Soda und Salpeter und schmilzt das getrocknete Gemenge auf dem Platinbleche, es bildet sich chromsaures Alkali, das in Wasser sich mit gelber Farbe löst und nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag von Bleichromat (Chrom.) erzeugt. Der in Wasser ungelöste Theil der Schmelze enthält Eisenoxyd, man löst in Salzsäure und setzt Schwefelcyankalium zu, wodurch bei Anwesenheit von Eisenoxyd (Eisen.) eine blutrothe Färbung entsteht.

b) Bei Gegenwart von Phosphaten. Bei Gegenwart von Phosphaten und Oxalaten[1]) ändert sich der Gang der Untersuchung des nach Trennung des Schwefelnickels und Schwefelkobaltes und Lösung des Mangans und Zinks im überschüssigen Ammoniak ungelöst gebliebenen Rückstandes, in welchem neben Eisenoxyd, Chromoxyd und Thonerde noch die Phosphate und Oxalate enthalten sind, die entfernt werden müssen, bevor man auf die Metalloxyde prüfen kann.

Zu dem Behufe wird vor Allem eine Vorprobe angestellt, durch die zu ermitteln ist, ob im Niederschlage nur Oxalsäure oder nur Phosphorsäure, oder ob beide vor-

[1]) Borate und Fluorverbindungen der alkalischen Erden sind nicht zu berücksichtigen, weil durch die grössere Menge Chlorammonium, welche beim Gang der Analyse in der Lösung theils gebildet, theils derselben zugesetzt wird, ihre Ausscheidung mit der Gruppenfällung verhindert wird.

handen seien und insbesondere, ob die Phosphorsäure an alkalischen Erden oder an Thonerde und an Chrom gebunden ist.

Man löst demnach eine Probe des Niederschlages in verdünnter Salzsäure und theilt die Lösung in drei Theile; den ersten Theil versetzt man mit Chlorcalcium und, um die salzsaure Lösung in eine essigsaure zu verwandeln, mit essigsaurem Natrium. Entsteht hiebei eine weisse Trübung oder Fällung, so ist die Anwesenheit von Oxalaten nachgewiesen. Nachweis von: Oxalsäure.

Den zweiten Theil versetzt man mit einer Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure und erwärmt; entsteht ein canariengelber Niederschlag, so ist auch Phosphorsäure vorhanden. Phosphorsäure.

Den dritten Theil versetzt man mit Weinsäure, erhitzt zum Sieden und übersättigt mit Ammoniak. Ein entstandener weisser Niederschlag zeigt an Erdalkalien gebundene Phosphorsäure an, weil bei Gegenwart von Weinsäure an Eisen, Chrom oder Thonerde gebundene Phosphorsäure durch Ammoniak nicht gefällt wird. Alkalischen Erdphosphaten.

Werden bei diesen Vorproben nur Oxalate und keine Phosphate gefunden, so genügt es, den übrigen Theil des Gesammtniederschlages zu trocknen, dann behufs Zerstörung der Oxalsäure denselben schwach zu glühen, dann wieder in Salzsäure zu lösen und mit Ammoniak zu fällen. Die vorher an Oxalsäure gebundenen alkalischen Erden sind jetzt als Chlorüre im Filtrate enthalten und können, wie überhaupt die Gruppe der alkalischen Erdmetalle, weiter nachgewiesen werden. Der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag wird nach dem oben angegebenen Gange auf Eisen-, Chromoxyd und Thonerde geprüft. Eisen, Chrom, Thonerde.

Wurden aber neben Oxalaten auch Phosphate der alkalischen Erden nachgewiesen, so muss der ganze Rückstand schwachgeglüht in Salzsäure gelöst, mit Weinsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak gefällt werden. Im Niederschlage ist auf die alkalischen Erden in der davon abfiltrirten Flüssigkeit auf Eisen, Chrom und Thonerde zu prüfen.

Zu dem Ende löst man den die Erdphosphate enthaltenden gewaschenen Niederschlag in Salzsäure, versetzt die verdünnte Lösung mit wenig Eisenchlorid und dann, um eine essigsaure Lösung zu erhalten, mit essigsaurem Natrium, bis die Lösung braunroth gefärbt ist und erhitzt zum Sieden. Die Phosphorsäure scheidet sich hiebei. an Eisen gebunden, sammt allem vorhandenen Eisenhydroxyd unlöslich ab; in der abfiltrirten Flüssigkeit sind die alkalischen Erden, an Chlor gebunden, enthalten und können nach dem gewöhnlichen Gange von einander unterschieden werden.

Von der ammoniakalen Lösung, welche von den gefällten Phosphaten abfiltrirt wurde, kann zunächst eine kleine Probe mit molybdänsaurem Ammonium auf Phosphorsäure geprüft werden, um zu erfahren, ob ein Theil dieser Säure auch an Thonerde etc. gebunden sei, den übrigen Theil der Lösung verdampft man zur Trockene, glüht bis zur Verkohlung der Weinsäure, kocht den Rückstand mit Salzsäure aus und behandelt die Lösung so wie oben angegeben wurde.

Waren nur Oxalate gefunden, so entfallen die zur Abscheidung der Phosphorsäure angegebenen Operationen, es genügt, den Gesammtniederschlag zu prüfen, um nach dem gewöhnlichen Gange die nähere Untersuchung vorzunehmen.

Bestandtheile der vierten Gruppe.

192. Das Filtrat vom Schwefelammoniumniederschlage, in dem die Glieder der dritten Gruppe enthalten sind, enthält noch die alkalischen Erdmetalle und die Alkalien. Man versetzt es mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction, erhitzt zum Sieden, damit das Schwefelwasserstoffgas verflüchtigt und der ausgeschiedene Schwefel zu dichteren Flocken geballt werde und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit Ammoniak im geringen Ueberschusse und dann mit kohlensaurem Ammonium. Der ausgeschiedene Niederschlag enthält die Carbonate des Baryum, Strontium und Calcium, er wird auf einen Filter gesammelt, gewaschen, in Salpetersäure gelöst; Nachweis der Glieder der 4. Gruppe. Calcium.

die erhaltene Lösung wird zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit einem Gemisch aus absolutem Alkohol und Aether ausgezogen. Dabei geht das salpetersaure Calcium in Lösung und wird aus dieser Lösung, nachdem der Aetheralkohol verdunstet und durch Wasser ersetzt ist, durch kleesaures Ammonium gefällt. Den ungelösten Rückstand nimmt man in Wasser auf und fällt durch Kieselfluorwasserstoffsäure das darin gelöste Baryumnitrat. Die vom Kieselfluorbaryum abfiltrirte Flüssigkeit ertheilt, mittelst eines Glasstabes in den nichtleuchtenden Theil einer Gasflamme gehalten, dieser eine carmoisinrothe Färbung und gibt, mit Gypswasser versetzt, nach einiger Zeit eine krystallinische Fällung von schwefelsaurem Strontium.

Baryum.

Strontium.

Nachweisung des Magnesiums und der fixen Alkalien.

Nachweis des Magnesiums.

193. Die Behandlung der Flüssigkeit, welche von dem durch kohlensaures Ammonium erzeugten Niederschlag abfiltrirt wurde, ist verschieden, je nachdem in derselben Magnesium enthalten ist oder nicht. Zunächst verdampft man einige Tropfen dieser Flüssigkeit auf dem Platinbleche zur Trockene und erhitzt, bis alle Ammoniaksalze, welche im Gange der Analyse in die Flüssigkeit gekommen, verdampft sind. Bleibt kein Rückstand, so entfällt jede weitere Untersuchung, bleibt ein solcher, so prüft man dessen Löslichkeit in Wasser, löst er sich vollständig in Wasser, so ist nur die Anwesenheit von fixen Alkalien erwiesen, bleibt etwas ungelöst, so ist die Gegenwart von Magnesium zu vermuthen. Man dampft das gesammte Filtrat zur Trockene, erhitzt dann den Trockenrückstand bis zur vollständigen Entfernung der Ammoniaksalze und löst nach dem Erkalten in reinem, wenn Magnesium vermuthet wird, in Salzsäure hältigem Wasser. Eine Probe dieser Lösung versetzt man mit Ammoniak im Ueberschusse und mit phosphorsaurem Natrium. Entsteht beim Umrühren mit einem Glasstabe eine krystallinische Ausscheidung von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium, so ist die Anwesenheit von Magnesiumsalzen im Untersuchungsobjecte nachgewiesen. Ist Magnesium nicht vorhanden, so eignet sich die salpetersäurefreie Lösung zum Nachweise der Alkalien. Man versetzt sie mit Weinsäure und rührt die Lösung öfter um. Nach kurzer Zeit scheiden sich Krystalle von saurem weinsaurem Kalium aus, die, an einem Platindrahte in die nichtleuchtende Flamme gehalten, eine violette Färbung erzeugen. Ein anderer Theil der Lösung, am Platindraht verdunstet, ertheilt der Flamme eine gelbe Färbung, die, durch ein blaues Glas betrachtet, gleichfalls violett erscheint, wenn neben Natrium auch Kalium vorhanden ist.

Kalium.

Natrium.

War durch phosphorsaures Natrium die Anwesenheit von Magnesium nachgewiesen, so muss aus der mit salzsäurehältigem Wasser dargestellten Lösung des Glührückstandes zunächst das Magnesium entfernt sein, bevor auf die Gegenwart der Alkalien geprüft werden kann. Dies geschieht durch Zusatz von Barytwasser (oder in dessen Ermangelung von dünner Kalkmilch) und Erwärmen der Mischung. Man filtrirt das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd ab, entfernt aus dem Filtrate durch Ammoniak und kohlensaures Ammonium den überschüssig zugesetzten Baryt (oder Kalk), verdampft die davon abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockene und verjagt durch stärkeres Erhitzen die Ammoniaksalze. Der Rückstand wird, wie vorstehend, auf die Alkalimetalle geprüft.

Ammonium.

Die Anwesenheit von Ammoniak lässt sich in der bei Untersuchung auf Basen bleibenden Lösung, der Ammoniakverbindungen zugesetzt wurden, selbstverständlich nicht nachweisen. Man verwendet zu dem Zwecke eine kleine Probe der ursprünglichen Substanz oder der daraus dargestellten wässerigen Lösung, bevor sie mit anderen Reagentien behandelt wurde, und versetzt sie mit Kalilösung und erwärmt; das dadurch frei gemachte Ammoniak bläut feuchtes, rothes Lackmuspapier und bildet weisse Nebel um einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab, den man in's Glas senkt.

Untersuchung auf Säuren.

194. Die Prüfung eines Untersuchungsobjectes auf die in demselben enthaltenen Säuren, wird zweckmässig erst nach der Untersuchung auf die darin enthaltenen Basen vorgenommen, weil sowohl bei der Vorprüfung und bei der Herstellung der für die Untersuchung auf Basen geeigneten Lösungen, als auch bei dem Gange der Untersuchung auf die Basen, sehr viele Fingerzeige für das mögliche Vorhandensein oder Fehlen bestimmter Säuren erhalten werden und dadurch die Prüfung auf Säuren wesentlich vereinfacht wird. Hat man z. B. von einem Probeobject eine rein wässerige, neutral reagirende Lösung erhalten, so wird man nicht nach Säuren in derselben zu suchen haben, welche mit den aufgefundenen Basen in Wasser unlösliche, neutrale Salze bilden, z. B. nicht nach Phosphorsäure, Arsen- oder arsenige Säure, Kohlensäure, Kleesäure, wenn bei Untersuchung auf Basen die Anwesenheit von schweren Metallen oder alkalischen Erden nachgewiesen wurde, man wird nicht nach Chlor, Brom, Jod, Cyan suchen, wenn in der neutralen wässerigen Lösung Silber oder Blei, nicht nach Schwefelsäure, wenn Baryum oder Strontium oder Blei enthalten ist, man wird sich auch nicht beifallen lassen, in einer wässerigen, alkalisch oder sauer reagirenden Lösung, in der Metalle der ersten oder der dritten Gruppe nachgewiesen wurden, zu prüfen, ob Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien vorhanden sind. Vorbemerkungen.

Man wird bei der Prüfung auf Säuren immer auf die gefundenen Basen und die Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze Bedacht nehmen müssen, und zwar auch deshalb, weil es sonst leicht vorkommen kann, dass das zur Prüfung auf Säuren verwendete Reagens mit einer der vorhandenen Basen einen Niederschlag erzeugt, der durch die Säure des Reagens und nicht durch die Base desselben verursacht wurde, und daher zu einer ganz falschen Deutung Anlass gibt. So z. B. prüft man auf Schwefelsäure sowohl mit salpetersaurem Baryum als auch mit Chlorbaryum, nimmt man aber letzteres Reagens für eine Lösung, die Silber, Quecksilberoxydul oder Blei enthält, so würde der weisse Niederschlag von Chlorsilber, Quecksilberchlorür oder Chlorblei, der ja auch in Säuren unlöslich ist, ganz unrichtig für schwefelsaures Baryum gedeutet werden. Weil also durch die Gegenwart mancher, insbesondere der schweren Metalloxyde, das Ergebniss der Reactionen auf Säuren gestört werden kann, so ist es geboten, diese Metalle aus den Lösungen zu entfernen, die zur Untersuchung auf Säuren dienen.

195. Man bindet zu diesem Zwecke die im Untersuchungsobjecte vorhandenen Säuren an Natrium, indem man eine Probe desselben anhaltend mit einer concentrirten Lösung von reinem, kohlensaurem Natrium längere Zeit kocht und dann filtrirt. Das antimonsaure Natrium ausgenommen, sind alle anderen Natriumsalze in Wasser löslich. Es widerstehen jedoch der Wirkung des Natriumcarbonates manche Phosphate und Arseniate. Dies hat für den Zweck der Analyse keine Bedeutung, denn Antimon, Arsen und die durch kohlensaures Natrium nicht zerlegten Phosphate werden schon bei der Prüfung auf Metalle gefunden und kommen daher nicht weiter zu berücksichtigen. Die noch zu suchenden Säuren sind, an Natrium gebunden, in der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit enthalten. Aber mit den Natriumsalzen gehen auch einige Metalle in Lösung, deren Anwesenheit die Nachweisung mancher Säuren stören kann, deshalb vor der Prüfung auf diese Säuren entfernt werden müssen. Diese Metalle sind Arsen, Antimon, Zinn, Aluminium, Chrom, Zink. Man beseitigt sie aus einem Theile der Lösung durch Fällung mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. Man säuert diesen Theil der Lösung mit Salpetersäure oder Schwefelsäure an, welche beiden Säuren in dem anderen Theile der Lösung auf ihre Gegenwart geprüft werden, fällt dann durch Schwefelwasserstoff und die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak und Schwefelammonium und entfernt in dem vom Schwefelammoniumniederschlage gesammelten Filtrate durch neuerliches Ansäuern mit derselben Säure und Kochen den Schwefelwasserstoff und ausgeschiedenen Entfernung der die Prüfung auf Säuren störenden Basen.

Schwefel; die erhaltene klare Lösung eignet sich sodann zur näheren Prüfung auf einzelne Säuren.

Gemeinsame Reagentien.

196. Es gibt allerdings Reagentien, durch welche mehrere Säuren gemeinschaftlich aus ihren Lösungen gefällt werden können, sie lassen sich jedoch zur systematischen Gruppentrennung in der Art, wie sie bei den Basen anwendbar sind, nicht gebrauchen, weil die Reactionen nicht so ausschliessende sind, dass die durch das eine Reagens bewirkte Fällung, nicht auch unter gleichen Bedingungen durch ein anderes bewirkt werden könnte. So z. B. fällt Chlorbaryum in reinwässerigen neutralen Lösungen die Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, schweflige Säure, Borsäure, Oxalsäure, Arsensäure und Chromsäure, eben diese Säuren fällt aber auch das essigsaure Blei und, die Schwefelsäure ausgenommen, das salpetersaure Silber. Blei- und Silbersolution fällen ausserdem noch die unterschweflige Säure, die arsenige Säure, Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan- und Schwefelverbindungen.

Man kann also diese Reagentien allerdings anwenden, um sich überhaupt summarisch zu unterrichten, ob von den vorangeführten Säuren, welche vorhanden sind oder nicht, man kann das Verhalten des salpetersauren Baryums dazu benützen, die ersten acht Säuren aus der Lösung zu entfernen, um sodann im Filtrate durch salpetersaures Silber das Vorhandensein der übrigen genannten Säuren nachzuweisen, man kann auch das Silbernitrat als gemeinsames Trennungsmittel für Chlor, Brom, Jod, Cyan benützen, weil diese Körper auch aus sauren Lösungen damit gefällt werden, weitere systematische Trennungen aber lassen sich damit nicht ausführen.

Der Gang bei der Prüfung auf Säuren unterscheidet sich also von dem bei Prüfung auf Basen befolgten wesentlich darin, dass man bei der Anwendung gemeinsamer Reagentien nicht die systematische Reihenfolge beobachten muss, um eine Gruppe von der anderen zu trennen, dass man vielmehr für jedes Gruppenreagens eine besondere Probe des Untersuchungsobjectes verwenden muss, und dass man meist auch die Prüfung auf die einzelnen, durch das gemeinsame Reagens gefällten Säuren nicht im Niederschlage, sondern in einer besonderen Probe vornimmt.

Wesentlich ist es dagegen, dass man die beim Auflösen des Untersuchungsobjectes gewonnenen Flüssigkeiten nicht, wie es mitunter bei Untersuchung der Basen zulässig ist, zusammengemischt der Analyse unterzieht, sondern die wässerige und saure Lösung getrennt hält und zur Untersuchung verwendet. Aus der sauren Lösung sind, wie bereits oben erwähnt, die schweren Metalloxyde durch kohlensaures Natrium und Schwefelwasserstoff etc. zu entfernen.

Charakteristisches Verhalten der einzelnen Säuren.

197. Im Nachstehenden wird zunächst das Verhalten der in pharmaceutischer oder technischer Rücksicht wichtigeren Säuren zu ihren gemeinsamen Reagentien, nebst besonderer Angabe der specifischen Reactionen jeder einzelnen Säure angeführt und im Anschlusse daran der systematische Gang angegeben, nachdem bei Bestimmung der einzelnen anorganischen, sowie der organischen Säuren vorzugehen ist.

I. Zu salpetersaurem Silber *a*) in sauren Lösungen.

I. Salpetersaures Silber erzeugt:

a) In sauer reagirenden Lösungen Niederschläge bei Anwesenheit von Verbindungen mit:

Chlor — weiss, in kohlensaurem Ammonium, in Aetzammoniak, in Cyankalium und in unterschwefligsaurem Natrium leicht löslich. — Die ursprüngliche Substanz gibt, mit doppeltchromsaurem Kalium und concentrirter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, braunrothe Dämpfe von Chlorochromsäure, die, in Ammoniakflüssigkeit geleitet, diese gelb färben und nach Zusatz von essigsaurem Blei und Essigsäure einen gelben Niederschlag von chromsaurem Blei erzeugen.

Brom — gelblich-weiss, in kohlensaurem Ammonium nicht, in Ammoniak schwer, in Cyankalium und unterschwefligsaurem Natrium leicht löslich. Das aus der ammoniakalen Lösung durch Salpetersäure ausgeschiedene Bromsilber färbt nach Zusatz von Chlorwasser die Lösung rothgelb bis braun vom ausge-

schiedenen Brom, das durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform der wässerigen Lösung entzogen werden kann. Bei der Destillation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bildet sich keine flüchtige Chromverbindung, es entwickelt sich hyacinthrother Bromdampf, der, in Ammoniak aufgenommen, eine farblose Lösung gibt.

Jod — gelblich. In kohlensaurem Ammoniak unlöslich, in Ammoniak kaum, in Cyankalium leicht löslich; übergiesst man den Silberniederschlag mit etwas Wasser, fügt ein wenig verdünnte Schwefelsäure zu und hält ein Zinkstäbchen in die Mischung, so bildet sich Jodwasserstoff, der in die saure Flüssigkeit übergeht; setzt man dieser etwas Stärkekleister und einen Tropfen salpetrigsaure Kalilösung zu, so bildet sich blaue Jodstärke. Jodmetalle, mit Kaliumbichromat und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, erzeugen violette Joddämpfe.

Jodsäure — weiss, in Ammoniak löslich, daraus durch schweflige Säure als Jodsilber fällbar; entwickelt im Glühröhrchen, für sich erhitzt, Sauerstoff und verpufft mit Kohlenpulver gemengt beim Erhitzen. Jodate entwickeln, mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Eisenvitriol, beim Erhitzen Joddämpfe.

Cyan — weiss, in Ammoniak, in heisser concentrirter Salpetersäure und in Schwefelsäure (unter Zersetzung) löslich, auch in unterschwefligsaurem Natrium. Aus der heissen salpetersauren Lösung scheidet sich beim Erkalten das Cyansilber krystallinisch aus. Im Glühröhrchen erhitzt, entwickelt es Cyan unter Rücklass von Silber und Paracyansilber. In Wasser lösliche Cyanmetalle erzeugen mit einer Eisenvitriollösung, die etwas Eisenoxyd oder Eisenchlorid enthält, nach gelindem Erwärmen auf Zusatz von Salzsäure einen blauen Niederschlag (Berlinerblau). Vermischt man eine Cyanmetall enthaltende, wässerige Lösung mit nur so viel gelbem, ammoniakhältigem Schwefelammonium, dass die Flüssigkeit gelblich erscheint und erwärmt, bis die Lösung farblos geworden und das überschüssige Schwefelammonium vollkommen verflüchtigt ist, so enthält die Lösung eine Schwefelcyanverbindung, die nach dem Ansäuern mit Salzsäure (nicht Salpetersäure) bei Zusatz von Eisenchlorid eine blutrothe Färbung erzeugt. In Wasser unlösliche Cyanmetalle schmilzt man, mit entwässertem unterschwefligsaurem Natrium gemengt, an der Oese eines Platindrahtes kurze Zeit, entfernt sofort, wenn der Schwefel zu brennen anfängt, und taucht den Platindraht in eine verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Eisenchloridlösung, die, wenn Schwefelcyannatrium sich gebildet hat, sich blutroth färbt. Zu langes Erhitzen zerstört das gebildete Schwefelcyan, weshalb die Reaction misslingen kann. Die Reaction erfolgt nach dem Schema $4\,K\,Cy + 4\,(Na_2\,S_2\,O_3) = 2\,(K_2\,S\,O_4) + Na_2\,S\,O_4 + Na_2\,S + 4\,(Na\,Cy\,S)$.

Schwefelcyan — weiss, in Ammoniak schwer löslich, im Glühröhrchen erhitzt, scheidet sich schwarzes Schwefelsilber ab und es entweicht Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen der Schwefelcyanmetalle erzeugen mit Eisenchloridlösung eine blutrothe, bei sehr grosser Verdünnung eine rothgelbe Färbung; freie Säure in geringer Menge verändert die Farbe nicht, ein grösserer Zusatz macht sie nur wenig heller. Salpetersäure zersetzt das Schwefelcyan, daher Entfärbung eintritt. Alkalien und Ammoniak entfärben gleichfalls unter Fällung von Eisenhydroxyd. Phosphorsäure, Arsensäure, Jodsäure, Oxalsäure entfärben, selbst in kleinen Quantitäten zugesetzt, die Flüssigkeit; auf Zusatz von Eisenoxydlösung kehrt aber die Färbung wieder. Die ähnliche, durch Mekonsäure oder essigsaure Salze bewirkte Färbung wird auf Zusatz von Salzsäure (bei Mekonsäure in erheblichem Ueberschusse) blassgelb. Die Lösungen der Schwefelcyanverbindungen entwickeln, mit Zink und Salzsäure versetzt, Schwefelwasserstoff und schwärzen Bleipapier.

Ferrocyan — weiss, in Ammoniak und Salpetersäure unlöslich, in Cyankalium löslich. Die in Wasser löslichen Cyanverbindungen geben mit Eisenoxyd-

lösungen einen blauen, mit Kupfersalzen einen braunrothen Niederschlag. Die trockenen Ferrocyanmetalle, mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Wasser bis zur Verdampfung der freien Säure erhitzt, hinterlassen schwefelsaure Salze.

Ferridcyan — orangefarb, in Ammoniak löslich, in Salpetersäure nicht löslich, färbt Eisenoxydlösungen dunkelbraun, Eisenoxydullösungen dagegen blau, Kupfersalze gelbgrün; werden mit concentrirter Schwefelsäure wie die Ferrocyanverbindungen zersetzt.

Schwefel oder Sulfhydrate — schwarz, in Ammoniak unlöslich, in Salpetersäure, besonders beim Erwärmen, löslich. Die Schwefelverbindungen der Alkalien erzeugen in wässerigen Lösungen, mit Nitroprussidnatrium versetzt, eine purpurrothe, die Sulfhydrate eine violette Färbung. Freier Schwefelwasserstoff wirkt auf dieses Reagens nicht, wohl aber bei Zusatz von Ammoniak oder von Alkali. Erwärmung ist zu vermeiden. Die kleinste Spur von Schwefelalkalimetall neben kohlensauren oder Aetzalkalien lässt sich auch an der braunschwarzen Färbung erkennen, wenn der Lösung Natriumhydroxydlösung zugesetzt wird, die mit essigsaurem Blei versetzt wurde. Ebenso ist Schwefelwasserstoffgas durch in essigsaure Bleilösung getränktes Papier, das mit wenig Ammoniak befeuchtet ist, am empfindlichsten zu entdecken.

b) in neutralen Lösungen.

b) In neutralen Lösungen erzeugt Silbernitrat Niederschläge bei Anwesenheit von Verbindungen der:

Phosphorsäure — gelb, wenn Orthophosphorsäure, weiss, wenn Pyro- oder Metaphosphorsäure vorhanden ist. Die beiden letzteren Säuren gehen bei Anwesenheit von freien Säuren, beim Kochen rasch, bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Orthophosphorsäure über, weshalb nur letztere zu berücksichtigen ist. Der Niederschlag löst sich in geringem Ueberschusse von Salpetersäure und in Ammoniak, selbst in kohlensaurem Ammoniak auf. Als specifische Reaction für Phosphorsäure dient molybdänsaures Ammonium. Die auf Phosphorsäure zu prüfende Flüssigkeit muss verdünnt sein und mit Salpetersäure angesäuert werden, auch ist ein Ueberschuss des Reagens zuzusetzen, weil überschüssige Phosphorsäure den entstandenen gelben Niederschlag löst; letzterer wird auch von Ammoniak gelöst. Gegenwart von Weinsäure beeinträchtigt oder verhindert die Bildung des Niederschlages. Aus der ammoniakalen Lösung lässt sich nach Zusatz von Salmiak durch schwefelsaures Magnesium die Phosphorsäure von der Molybdänsäure trennen, man erhält einen Niederschlag von phosphorsaurem Ammoniummagnesium. Arsensäure verhält sich zu molybdänsaurem Ammoniak analog, der Niederschlag kommt jedoch erst beim Erwärmen zum Vorschein. Pyro- und Metaphosphorsäure reagiren auf molybdänsaures Ammonium nicht. Aus Lösungen von phosphorsauren Alkalien wird durch eine Mischung von Magnesiumsulfat, dem so viel Salmiak zugesetzt ist, dass Ammoniak keine Fällung erzeugt, nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak, die Phosphorsäure an Magnesium und Ammonium gebunden ($Mg NH_4 PO_4 + 6 aq$), krystallinisch ausgeschieden; der Niederschlag ist in freien Säuren, selbst in Essigsäure, sehr leicht löslich.

Arsensäure — braunroth, in Ammoniak und Salpetersäure löslich; verhält sich zu Magnesiamixtur und molybdänsaurem Ammonium wie die Phosphorsäure. Aus arsensauren Lösungen fällt Schwefelwasserstoff erst nach längerer Zeit und beim Erwärmen Schwefelarsen.

Arsenige Säure — gelb, in Ammoniak sehr leicht löslich, beim Kochen der ammoniakalen Lösung scheidet sich metallisches Silber ab. Schwefelwasserstoff fällt aus den angesäuerten Lösungen der arsenigen Säure sofort gelbes Schwefelarsen.

Arsenige und Arsensäure bilden in einer Proberöhre mit einigen Körnchen Zink und verdünnter Schwefelsäure gemischt, bei Abwesenheit oxydi-

render Substanzen, Arsenwasserstoff. Bringt man in den oberen Theil der Proberöhre einen lockeren Propf von reiner Baumwolle und bedeckt die Mündung derselben mit reinem Filterpapier, auf das man einen Tropfen salpetersaure Silberlösung gebracht hat, so entsteht anfänglich ein gelber Fleck, der in schwarz übergeht, wenn auch nur geringe Mengen von Arsenwasserstoff entwickelt wurden. Man beachte, dass Schwefelwasserstoffgas dieselbe Wirkung hervorbringen kann, und sehe sich daher vor, dass schwefelfreies Zink zur Probe verwendet werde, und dass auch im Untersuchungsobjecte keine Schwefelwasserstoff bildenden Substanzen vorhanden seien.

Kohlensäure — weiss, in Ammoniak löslich, entwickelt ein geruchloses Gas bei Einwirkung von freien Säuren.

Schweflige — Säure, weiss, beim Kochen scheidet sich metallisches Silber ab, die Flüssigkeit enthält Schwefelsäure. Freie schweflige Säure zersetzt den Schwefelwasserstoff, unter Ausscheidung von Schwefel bildet sich Pentathionsäure. Bringt man in eine Proberöhre, in der Zink und verdünnte Schwefelsäure sich befindet, auch nur eine Spur schwefliger Säure oder schwefligsaures Salz, so entwickelt sich sofort Schwefelwasserstoffgas, das Bleipapier schwärzt. Nitroprussidnatrium, in geringer Menge mit Zinkvitriollösung vermischt und mit einer Lösung von schwefligsaurem Alkali, das mit Essigsäure schwach angesäuert wurde, versetzt, erzeugt eine rothe Färbung. War die Menge des schwefligsauren Salzes sehr gering, so bleibt die Mischung unverändert, auf Zusatz von etwas Blutlaugensalz aber tritt purpurrothe Färbung, bei etwas concentrirteren schwefligsauren Lösungen ein solcher Niederschlag auf. Unterschwefligsaure Alkalien zeigen dieses Verhalten nicht. Die schweflige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel.

Unterschweflige Säure — weiss, im Ueberschusse des unterschwefligsauren Salzes löslich; der weisse Niederschlag wird nach kurzer Zeit beim Erhitzen sogleich schwarz, indem sich Schwefelsilber und Schwefelsäure bildet. Eisenchlorid färbt die Lösungen von unterschwefligsauren Salzen roth-violett (schwefligsaure Salze zeigen dieses Verhalten nicht), beim Stehen, rascher beim Erwärmen tritt Entfärbung ein, indem das Eisenchlorid in Chlorür reducirt wird. Schwefelsäure oder Salzsäure scheiden aus unterschwefligsauren Salzen Schwefel ab, gleichzeitig tritt der Geruch nach schwefliger Säure auf.

Um unterschweflige Säure neben schwefliger Säure und alkalischen Schwefelmetallen nebeneinander zu entdecken, fällt man aus der Lösung zunächst mittelst Zinksulfat den Schwefel, filtrirt das Schwefelzink ab und prüft den einen Theil des Filtrates mit Nitroprussidnatrium auf schweflige Säure, den anderen Theil durch vorgenannte Reactionen auf unterschweflige Säure.

Borsäre — wird nur in concentrirten Lösungen durch Silbernitrat weiss oder gelblich-weiss gefällt, aus verdünnteren Lösungen scheidet sich nur Silberoxyd als brauner Niederschlag aus. Borsäure und borsaure Salze, mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure versetzt und mit Alkohol übergossen, ertheilen der Flamme des letzteren eine gelbgrüne Färbung. Besonders charakteristisch ist für Borsäure und borsaure Salze, die mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt werden, das Verhalten zu Curcumaepapier. Taucht man ein Streifchen desselben in die Lösung und lässt dasselbe bei 100° trocknen, so erscheint die eingetauchte Hälfte eigenthümlich braunroth; befeuchtet man den rothgefärbten Theil mit einer Lösung von reinem oder kohlensaurem Alkali, so geht die Farbe in blauschwarz oder grünschwarz über; Salzsäure stellt die bräunlich-rothe Farbe wieder her.

Oxalsäure — weiss, in verdünnter Salpetersäure schwer löslich. Gypslösung erzeugt in wässerigen Lösungen der Oxalsäure und ihrer Salze auch bei grosser Verdünnung einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk, der in Essigsäure und Oxalsäure fast nicht, in Salz- und in Salpetersäure leicht löslich

ist. Trockene Oxalsäure oder oxalsaures Salz, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, zerfällt in Kohlenoxyd und Kohlensäure unter heftigem Aufbrausen; bei nicht zu geringer Menge lässt sich das Kohlenoxyd anzünden und brennt mit blauer Flamme.

Chromsäure — dunkelpurpurroth, in Ammoniak und Salpetersäure löslich. Die in Wasser löslichen chromsauren Salze sind gelb oder — wenn sauer — rothgelb gefärbt, deren angesäuerte Lösungen werden durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, schweflige Säure, Kleesäure, Weinsäure, Alkohol etc. zu grünem Chromoxyd reducirt. Für Chromsäure ist das Verhalten zu Wasserstoffsuperoxyd besonders charakteristisch. Eine wasserstoffsuperoxydhältige Lösung kann man sich zu diesem Zwecke herstellen, indem man ein etwa erbsengrosses Stück Baryumhyperoxyd in einer Reibschale mit etwas Wasser verreibt und dann in eine Mischung aus 20 Cubikcentimeter Salzsäure und 120 Cubikcentimeter Wasser einträgt. Gut verschlossen hält sich diese Lösung lange unverändert. Erhitzt man ein Stückchen Natrium in einem Porzellanschälchen, bis es Feuer fängt, und lässt es dann ruhig abbrennen, so erhält man gleichfalls Natriumhyperoxyd, das in salzsäurehältigem Wasser Chlornatrium und Wasserstoffhyperoxyd bildet. Werden etwa 6 Cubikcentimeter dieser Lösung in einerProberöhre mit 0·5 Cubikcentimeter Aether überschichtet und einige Tropfen einer chromsäurehältigen Lösung eingetragen, so färbt sich zunächst die wässerige Lösung blau. Beim Umwenden der verschlossenen Proberöhre nimmt der Aether die blaue Färbung auf. Nach einiger Zeit tritt Reduction zu Chromoxyd und damit Entfärbung ein.

II. Zu Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryum.

198. II. Chlorbaryum oder salpetersaures Baryum fällt aus neutralen Lösungen dieselben Säuren, welche unter gleichen Umständen durch salpetersaures Silber gefällt werden, nur mit Ausnahme der unterschwefligen Säure.

In sauren Lösungen.

Aus sauren Lösungen fällt Chlorbaryum, beziehungsweise salpetersaures Baryum:

Schwefelsäure — weiss, in verdünnten Säuren unlöslich; concentrirte Lösungen von Salzen sowie concentrirte Säuren beeinträchtigen die Empfindlichkeit der Reaction. Essigsaures Blei gibt gleichfalls einen weissen, in verdünnter Salpetersäure schwer, in heisser Salzsäure leichter löslichen Niederschlag. Die Sulfate werden mit Soda, unter Zusatz von Kohle geglüht, zu Schwefelmetallen reducirt.

Kieselfluorwasserstoff — weiss, krystallinisch, in verdünnten Säuren unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt beim Erwärmen Fluorsiliciumverbindungen, unter Bildung von Sulfaten entsteht Fluorwasserstoff und Fluorsilicium. Nimmt man diese Zersetzung in einem Platintiegel vor, der mit einer Glasplatte bedeckt ist, so wird das Glas angeätzt. Ammoniak fällt aus den wässerigen Lösungen der Kieselfluorwasserstoffsäure, im grösseren Ueberschusse zugesetzt, Kieselsäurehydrat unter Bildung von Fluorammonium.

III. Zu Eisenchlorid.

199. III. Eisenchlorid erzeugt:

In sauren Lösungen.

a) in freie Chlorwasserstoffsäure haltenden Lösungen mit Verbindungen von:

Ferrocyan — einen blauen Niederschlag (vergl. pag. 107).

Ferridcyan — eine bräunliche Färbung und erst nach Zusatz von Eisenoxydul hältiger Flüssigkeit einen blauen Niederschlag; (vergl. pag. 108).

Schwefelcyan — eine blutrothe Färbung (vergl. pag. 107).

In neutralen Lösungen.

b) in neutralen Lösungen mit:

Essigsäure — eine intensiv rothe Färbung; ist ein Ueberschuss von essigsaurem Salz vorhanden, so tritt beim Kochen Entfärbung ein, indem sich basisch-essigsaures Eisen niederschlägt. Freie Salzsäure oder Salpetersäure verwandeln die rothe Farbe in gelb. Trockene essigsaure Salze, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, entwickeln den Geruch nach Essigsäure und

nach Zusatz von concentrirtem Weingeist beim Erwärmen nach Essigäther. Aus nicht zu verdünnten Lösungen essigsaurer Salze scheiden salpetersaures Silber und salpetersaures Quecksilberoxydul weisse, krystallinische Niederschläge ab, welche beim Kochen sich lösen, nach dem Erkalten wieder krystallinisch sich ausscheiden, und zwar Silbersalz rein weiss, wenn die Essigsäure ganz rein ist, das Quecksilberoxydulsalz dagegen grau, in Folge theilweiser Zersetzung und Ausscheidung von Quecksilber. Uebermangansaures Kalium wird durch Essigsäure erst nach längerer Zeit, namentlich beim Kochen entfärbt unter Bildung von Kohlensäure und Wasser.

Ameisensäure — eine dunkelrothe Färbung, die sich wie die von Essigsäure bewirkte verhält. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Ameisensäure unter Entwicklung von Kohlenoxyd beim Erwärmen, ohne dass Ausscheidung von Kohle stattfindet; das entweichende Gas brennt mit blauer Flamme. Mit Alkohol und Schwefelsäure erwärmt, bilden die ameisensauren Salze ameisensauren Aethyläther, der nach Arak riecht. Quecksilberoxydul- und Silbernitrat erzeugen in Lösungen ameisensaurer Salze weisse Niederschläge, die aber alsbald reducirt und durch Ausscheidung von Metall grau, beziehungsweise schwarz gefärbt werden. Quecksilberchlorid gibt, mit Ameisensäure oder deren Salzen bis 70^{C} erwärmt, einen Niederschlag von Quecksilberchlorür. Freie Salzsäure und etwas grössere Mengen alkalischer Chlormetalle verhindern diese für Ameisensäure charakteristische Reaction. Uebermangansaures Kalium wird in kurzer Zeit unter Ausscheidung von braunem Mangansuperoxyd entfärbt. Auf Chromsäure wirkt die Ameisensäure nicht.

Mekonsäure — eine blutrothe Färbung, die nicht durch verdünnte Salzsäure, wenn sie nicht in grossem Ueberschusse zugesetzt wird, aber durch unterchlorigsaure Salze zerstört wird. Desoxydirende Mittel heben die Färbung langsamer oder schneller auf. Salpetersäure und auch kochende Salzsäure zersetzen die Mekonsäure unter Aufbrausen. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt keine sichtbare Veränderung.

Carbolsäure — (Phenol) erzeugt in verdünnten wässerigen Lösungen eine violette Färbung, Säuren verhindern dieselbe. Die wässerige Carbollösung, mit $\frac{1}{4}$ Volum Ammoniak und einigen Tropfen Bleichkalklösung versetzt und gelinde erwärmt, gibt eine blaue, bei starker Verdünnung eine grüne Färbung. Bromwasser scheidet aus Carbollösungen einen gelblich-weissen Niederschlag aus (Tribromphenol). Salpetrige Säure hältiges salpetersaures Quecksilber (Millon's Reagens) färbt Phenollösungen bei grösster Verdünnung roth.

Salicylsäure — in wässeriger Lösung ihrer Salze intensiv violette Färbung, freie Mineralsäuren und freies Alkali hebt die Färbung auf oder verhindert ihre Entstehung. Silbernitrat fällt die salicylsauren Alkalien weiss, beim Erwärmen scheidet sich kein metallisches Silber ab. Mit Kalk gemengt, zerfällt die Salicylsäure, der trockenen Destillation unterworfen, in Kohlensäure und Phenol. Mit Methylalkohol oder Aethylalkohol und concentrirter Schwefelsäure erwärmt bildet die Salicylsäure sehr angenehm riechende (Wintergrünöl) salicylsaure Aether.

Gerbsäure — wird schwarzblau gefärbt, aus concentrirten Lösungen scheidet sich ein schwarzblauer Niederschlag ab. Zusatz von Salzsäure bewirkt eine hellgelbe, von Kalilauge eine dunkelrothe Färbung. Thierische Haut entzieht den wässerigen Lösungen die Gerbsäure; Leimlösung erzeugt einen gelblichweissen Niederschlag, der durch Zusatz von Chlornatrium befördert und, wenn die Gerbsäure nicht vorwaltet, von Essigsäure klar gelöst, durch Ammoniak wieder daraus gefällt wird. Salpetersaures Silber scheidet bei längerem Stehen, rasch beim Erwärmen metallisches Silber aus.

Gallussäure — verhält sich wie die Gerbsäure, wirkt aber auf Leimlösung nicht, wird auch nicht von der thierischen Haut aufgesaugt; erzeugt mit Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag, der aber alsbald zersetzt wird.

Pyrogallussäure — erzeugt eine rothe Färbung, bei Zusatz einer sehr geringen Menge von Eisenoxydsalz entsteht eine vorübergehend dunkelrothe Färbung; mit einem Alkali vermischte Pyrogallussäure gibt sofort eine dunkelblaue Fällung; Silbernitrat wird sofort reducirt. Ueberschüssiges Kalkwasser wird durch Pyrogallussäure prachtvoll violett, dann braun gefärbt.

Benzoësäure — erzeugt einen hellbraungelben Niederschlag, aus dem Ammoniak unter Abscheidung von Eisenhydroxyd die Benzoësäure auszieht, Säuren aber das Eisen lösen und die schwer lösliche Benzoësäure grösstentheils ausscheiden. Silbernitrat fällt aus neutralen Lösungen weisses benzoësaures Silber, das aber in heissem Wasser und sehr leicht in Essigsäure sich löst. Aus Lösungen der benzoësauren Salze scheiden verdünnte Säuren die Benzoësäure in Form einer milchigen Trübung ab, die dann in krystallinische Ausscheidung übergeht.

Bernsteinsäure — erzeugt einen röthlich-braunen Niederschlag in vollkommen neutralen Lösungen; bei saurer Reaction entsteht kein Niederschlag, Ammoniak zersetzt denselben in ähnlicher Art, wie den durch Benzoësäure erzeugten. Aus den Lösungen neutraler bernsteinsaurer Salze fällt essigsaures Blei einen amorphen, in Bernsteinsäure, bernsteinsauren Alkali und in essigsaurem Blei löslichen Niederschlag, der sich aber alsbald aus diesen Lösungen krystallinisch abscheidet. Eine Mischung aus Weingeist, Ammoniak und Chlorcalcium gibt, mit Bernsteinsäure und bernsteinsaurem Salze, einen weissen Niederschlag, Benzoësäure bewirkt unter gleichen Umständen keine Fällung. Das bernsteinsaure Silber löst sich auch nicht in kochendem Wasser.

IV. Indiglösung

200. IV. Indigosolution wird entfärbt:

a) ohne Zusatz von Säure.

a) ohne Zusatz einer Säure bei gewöhnlicher Temperatur durch:

Chlor und Brom;

Unterchlorigsaure Lösungen — rascher bei Zusatz einer Säure. Silbernitrat bildet Chlorsilber und chlorsaures Silber, das in Wasser gelöst bleibt. Salpetersaures Blei gibt Anfangs einen weissen, bald orangeroth und braun werdenden Niederschlag in Folge Bildung von Bleihyperoxyd. Mangansalze geben braunschwarzes Mangansuperoxydhydrat.

Alkalische Schwefelmetalle.

b) nach Zusatz von Säure.

b) nach Zusatz verdünnter Säure und Erwärmen durch die Salze der

Bromsäure. — Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus der Bromsäure und ihren Salzen Brom, wodurch die Flüssigkeit rothbraun gefärbt wird. Silbernitrat gibt in den Lösungen der Bromate einen weissen Niederschlag, der in kalter Salpetersäure kaum löslich ist.

Chlorsäure. — In Lösungen chlorsaurer Salze tritt die Entfärbung erst bei vorsichtigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und einer Auflösung von schwefligsaurem Natrium ein. Concentrirte Schwefelsäure, in einem Uhrglase mit wenig trockenem chlorsaurem Salze versetzt, erzeugt eine braungelbe Färbung unter Entwicklung eines gelbgrünen Gases von chlorähnlichem Geruche. Silbernitrat fällt chlorsaure Salze nicht.

Jodsäure — (vergl. pag. 107).

Salpetersäure. — Die Säure und ihre Salze entwickeln, mit Kupferfeilicht und concentrirter Schwefelsäure erwärmt, Stickoxyd, das beim Zusammentreffen mit dem Sauerstoffe der Luft rothbraune Dämpfe von Stickstoffperoxyd bildet. Die Lösungen salpetersaurer Salze, mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure vermischt und mit einer concentrirten Lösung von Eisenvitriol überschichtet, erzeugen an der Berührungsstelle eine anfänglich purpurfarbene, dann braunrothe Färbung. Die verdünntesten Lösungen der Salpetersäure und ihrer Salze geben, wenn sie mit feinvertheiltem Zink einige Zeit gekocht und

dadurch zum Theile zu salpetriger Säure reducirt werden, ein Filtrat, das auf Zusatz von Jodkaliumstärkekleister und verdünnter Schwefelsäure, die Flüssigkeit intensiv bläut.

Mangan- und Uebermangansäure.

Chromsäure.

201. V. Concentrirte Schwefelsäure — im dreifachen Volum den trockenen Salzen oder deren Säuren zugesetzt, bewirkt Zersetzung: V. Zu concentrirter Schwefelsäure. Zersetzung: a) ohne

a) ohne, oder mit nur sehr geringer Verkohlung bei den Salzen der:

Ameisensäure — unter Entwicklung von Kohlenoxyd, ohne Verkohlung.

Cyan-, Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure — sehr geringe Bräunung unter Entwicklung von Kohlenoxyd.

Oxalsäure — unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäure, ohne Bräunung.

Bernsteinsäure — in der Kälte farblose Lösung; beim Kochen erfolgt eine braune, dann schwarze Färbung unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Gallussäure — bis 140° erhitzt färbt sich die Lösung gelbbraun, dann carminroth.

Gerbsäure — löst sich mit gelber bis braungelber Farbe, die beim Erwärmen purpurroth, dann in schwarz übergeht. b) unter Ausscheidung von Kohle.

b) Es tritt beim Erwärmen Verkohlung ein bei:

Aepfelsäure — bei gewöhnlicher Temperatur keine Färbung, bei gelindem Erwärmen entwickelt sich Kohlenoxyd, sodann schweflige Säure, die Mischung färbt sich braun, zuletzt schwarz. Die Lösungen der Aepfelsäure und ihrer Salze werden durch Kalkwasser weder in der Kälte noch beim Kochen gefällt, wenn man, um Täuschungen zu vermeiden, gekochtes Kalkwasser zur Probe verwendet, das beim Kochen nicht mehr getrübt wird. Aus concentrirten Lösungen scheidet sich jedoch nach Zusatz von Chlorcalcium äpfelsaures Calcium aus, das, in wenig Salzsäure gelöst und mit Ammoniak versetzt, beim Kochen sich wieder ausscheidet, aber, wenn etwas mehr Salzsäure zugesetzt wurde, selbst bei längerem Kochen gelöst bleibt, doch auf Zusatz von 1—2 Volum Weingeist gefällt wird. Aus neutralen Lösungen wird Aepfelsäure durch essigsaures Blei vollständig gefällt, der Niederschlag ist in freier Aepfelsäure, in Essigsäure und in Ammoniak löslich; beim Erhitzen schmilzt er unter theilweiser Lösung und gleicht unter Wasser geschmolzenem Harz. Bei Gegenwart anderer Bleisalze und bei alkalischer oder saurer Reaction der Flüssigkeit, tritt die Reaction nicht oder nur unvollkommen ein. Silbernitrat gibt in concentrirten Lösungen der äpfelsauren Salze einen weissen Niederschlag, der bei längerem Stehen oder Kochen etwas reducirt wird.

Citronsäure — die anfänglich farblose Lösung fängt schon bei 25—30° an, Kohlenoxyd, später auch Kohlensäure zu entwickeln, über 140° folgt auch schweflige Säure und es tritt braune Färbung ein. Die Lösung der Citronsäure und ihrer Salze bewirkt, mit überschüssigem Kalkwasser bis zum Kochen erhitzt, einen Niederschlag, der beim Erkalten wieder verschwindet.

Ueberschüssiges Chlorcalcium fällt aus neutralen, citronsauren, nicht aus freie Citronsäure haltenden Lösungen einen Niederschlag von citronsaurem Calcium, der von Salmiaklösung leicht aufgenommen wird, aber beim Kochen sich wieder krystallinisch ausscheidet und dann nicht mehr in Salmiak löslich ist. In Kalilauge ist der citronsaure Kalk unlöslich. Essigsaures Blei, im Ueberschusse citronensauren Lösungen zugesetzt, fällt einen weissen Niederschlag, der nach dem Auswaschen in Ammoniak leicht löslich ist. Auch Silbernitrat gibt einen weissen Niederschlag, der sich am Lichte, nicht beim Kochen schwärzt.

Weinsäure — entwickelt beim Erwärmen Kohlenoxyd und Kohlensäure, nebst schwefliger Säure, färbt sich braun, dann schwarz und scheidet Kohle aus. Aus den Lösungen der Weinsäure und der neutralen weinsauren Salze

scheidet Kalkwasser, im Ueberschusse zugesetzt, weisse, krystallinisch werdende Niederschläge ab, die sofort nach der Fällung sich sowohl in Weinsäure als in Salmiak leicht lösen, aber nach mehreren Stunden sich wieder in Form kleiner Krystalle abscheiden. Chlorcalcium fällt aus neutralen Lösungen weinsauren Kalk; bei Gegenwart von Ammoniumsalzen erfolgt die Abscheidung erst nach längerer Zeit, in nicht zu verdünnter Kali- oder Natronlauge löst sich derselbe. Gypslösung fällt, im Ueberschusse zugesetzt, nicht freie Weinsäure; in neutralen Lösungen entsteht erst nach längerer Zeit ein geringer Niederschlag. Essigsaures Blei erzeugt weisse Fällung. Der ausgewaschene Niederschlag ist in kohlensäurefreiem Ammoniak löslich. Salpetersaures Silber fällt neutrale Lösungen; der Niederschlag wird beim Kochen unter Ausscheidung von Silber reducirt. Aus neutralen Kalisalzen, insbesondere aus essigsaurem Kalium, fällt freie Weinsäure, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt sind, in der Kälte saures weinsaures Kalium, das sich leicht in Mineralsäuren und Alkalien löst. Anwesenheit von Borsäure hindert die Reaction, in Folge der Bildung von löslichen Doppelverbindungen.

Milchsäure entwickelt beim Erwärmen Kohlenoxyd unter Abscheidung einer kohlenreichen Substanz. Beim Versetzen mit etwas Kupfersulfat und überschüssigem Alkali entsteht, ohne Trübung, eine tiefblaue Färbung. Die Milchsäure bildet mit allen Basen in Wasser und in Alkohol lösliche Salze. Besonders charakteristische Kennzeichen fehlen. Das Zinksalz bildet bei langsamer Verdunstung Aggregate von nadelförmigen Krystallen, das Calciumsalz aus feinen, concentrisch-strahligen Nadeln zusammengesetzte, undurchsichtige Warzen und Krystallkörner, die unter dem Mikroskope aus Büscheln erscheinen, die zu zweien so mit ihren kurzen Stielen aneinander gelagert sind, dass sie ineinander übergehenden Pinseln gleichen. Die Milchsäure ist in Aether löslich und ermöglicht so ihre Trennung von anderen darin unlöslichen Säuren.

Analytischer Gang beim Nachweise von anorganischen Säuren, deren Anwesenheit nicht schon bei der Untersuchung auf Basen erkannt wird.

Analytischer Gang zum Nachweis von Mineralsäuren.

202. Von dem Theile des Filtrates, welches nach dem Auskochen des zur Untersuchung auf Säuren rückgehaltenen Probeobjectes (pag. 105) mit kohlensaurem Natrium erhalten wurde, neutralisirt man einen Theil mit verdünnter Schwefelsäure, die neutralisirte Lösung vertheilt man in mehrere Portionen.

Nachweis von: Salpetersäure und salpetriger Säure;

Eine Portion versetzt man mit dem mehrfachen Volum concentrirter Schwefelsäure und, wenn die Flüssigkeit farblos blieb, überschichtet man dieselbe mit einer concentrirten Lösung von Eisenvitriol. Eintritt einer braunen Färbung zeugt Nitrate und Nitrite an. Beim Kochen des geschüttelten Gemisches tritt Entfärbung unter Bildung von untersalpetersauren Dämpfen ein.

Eine zweite Probe versetzt man mit Stärkekleister und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Tritt nach Zusatz von etwas Jodkalium blaue Färbung ein, so ist ein Nitrit zugegen, bleibt die Flüssigkeit farblos, entwickelt sich aber die Blaufärbung, nachdem man einige Körnchen Zink zugesetzt hat, so ist die Anwesenheit von Nitraten erwiesen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von chlorsauren etc. Verbindungen tritt die Reaction nicht ein. Ihre Anwesenheit erkennt man durch die Reactionen mit Indigolösung etc. Im positiven Falle muss die Probe mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natrium zur Trockene gebracht und der Rückstand, behufs Umwandlung des Natriumchlorats in Chlorid, geglüht werden, bevor man die Probe auf Salpetersäure vornehmen kann. Einfacher ist es deshalb, Reactionen anzuwenden, durch welche die Bildung von untersalpetersauren Dämpfen vermittelt wird, z. B. Kupfer und Schwefelsäure.

Einen anderen Theil der alkalischen Lösung neutralisirt man vorsichtig mit Salzsäure. Eine Portion der mit Salzsäure neutralisirten Lösung versetzt man mit Chlorbaryum. Der entstandene Niederschlag wird gesammelt und gewaschen. Das Filtrat von diesem Niederschlage säuert man mit Salzsäure an und kocht. Entwickelt sich hiebei der Geruch nach schwefliger Säure und trübt sich die Lösung durch ausgeschiedenen Schwefel, so ist unterschweflige Säure nachgewiesen. *unterschwefliger Säure;*

Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird mit verdünnter Salzsäure übergossen und dann mit etwas Wasser nachgewaschen. Bleibt ein Rückstand, so besteht er aus Baryumsulfat und damit ist Schwefelsäure erkannt. Die salzsaure Lösung prüft man mit Curcumäpapier auf Borsäure und dann setzt man Chlorwasser zu; eine eintretende Trübung deutet die Gegenwart von schwefliger Säure an, die durch das Chlor in Schwefelsäure oxydirt und daher aus der sauren Lösung als Barytsulfat gefällt wurde. *Schwefelsäure; Borsäure; schwefliger Säure:*

Eine andere Portion dieser mit Salzsäure neutralisirten Lösung prüft man auf Phosphorsäure mit schwefelsaurem Magnesium, Chlorammonium und Ammoniak und eine dritte Portion auf Oxalsäure durch Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Chlorcalciumlösung. *Phosphorsäure: Oxalsäure;*

Den Rest des nach dem Kochen des Probeobjectes mit kohlensaurem Natrium erhaltenen Filtrats säuert man mit Schwefelsäure an, fällt mittelst Schwefelwasserstoff die etwa vorhandenen Verbindungen des Arsens, Antimons und Zinns, nach deren Entfernung aber mittelst Schwefelammonium, vorhandene Verbindungen der dritten Gruppe, beseitigt aus dem gewonnenen Filtrate nach neuerlichem Ansäuern mit Schwefelsäure den Schwefelwasserstoff durch Kochen, filtrirt vom abgeschiedenen Schwefel ab und neutralisirt schliesslich die Lösung mit Natriumcarbonat. *von Phosphaten der alkalischen Erden; Ferro- und Ferricyanverbindungen;*

Eine Probe der Lösung prüft man auf Phosphorsäure mit einem klaren Gemische von Magnesiumsulfat, Chlorammonium und Ammoniak.

Eine andere Probe säuert man mit Salzsäure an und setzt Eisenchlorid zu. Erscheint ein blauer Niederschlag, so ist eine Ferrocyanverbindung vorhanden, wird die Lösung nur dunkler gefärbt und erst nach Zusatz von Eisenvitriol ein blauer Niederschlag bewirkt, so deutet derselbe auf eine Ferridcyanverbindung. Wäre nur eine blutrothe Färbung durch Eisenchlorid entstanden, so ist auf eine Schwefelcyanverbindung zu schliessen. *von Schwefelcyan;*

Eine dritte Probe wird vorsichtig mit Salpetersäure neutralisirt, dann unter Beachtung der Farben des entstehenden Niederschlags, an welchen die Anwesenheit einiger Säuren sofort erkennbar wird, mit salpetersaurem Silber versetzt. Man fügt etwas Salpetersäure zu, rührt den Niederschlag auf und bemerkt, ob er sich vollständig oder theilweise löst. Ist ersteres der Fall, so sind nur Säuren vorhanden, die auch bei der Fällung mit Chlorbaryum entdeckt werden. Bleibt ein ungelöster Rückstand, so ist derselbe zunächst auf Chlor, Brom, Jod zu prüfen. Man wäscht ihn auf dem Filter sorgfältig, bis kein Silber mehr im Waschwasser angezeigt wird, aus und übergiesst ihn mit einer Lösung von kohlensaurem Ammonium, in dem sich Chlorsilber löst. Das ammoniakale Filtrat sammelt man in einer Proberöhre und versetzt es mit einem Tropfen Bromkaliumlösung. Eine auftretende Trübung weist auf die Gegenwart von Chlorsilber, das sich in Bromsilber umsetzt und unlöslich gefällt wird. *von Chlor;*

Der in kohlensaurem Ammonium ungelöste Rückstand ist auf Brom und Jod zu prüfen. Man übergiesst ihn mit etwas Wasser, fügt wenig Schwefelsäure und einige Körnchen Zink hinzu, worauf metallisches Silber ausgeschieden, Zinksulfat, Brom- und Jodwasserstoff gebildet werden. Man übersättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natrium erwärmt, trennt das Ungelöste durch Filtration und prüft das Filtrat, indem man einer Probe etwas Chloroform und dann vorsichtig tropfenweise Chlorwasser zusetzt, zunächst auf Jod, das sich beim Schütteln mit Chloroform löst und dieses *Jod;*

violett färbt. Man setzt weiter tropfenweise Chlorwasser zu, bis das Chloroform entfärbt wird; tritt hiebei an Stelle der violetten eine braungelbe Färbung ein, so ist

Brom; auch Brom nachgewiesen. Erschien von vorneherein diese Färbung, so fehlt Jod.

Cyan; Die gleichzeitige Anwesenheit von Cyan macht eine Complication des Verfahrens nothwendig, weil das Cyansilber sowohl in die kohlensaure Ammoniumlösung übergeht, als auch in ungelöstem Rückstand bleibt. Von der Anwesenheit des Cyan überzeugt man sich an einer kleinen Probe der ursprünglichen alkalischen Lösung des Probeobjectes, der man einige Tropfen Eisenvitriol und, nach kurzem Erwärmen, Salzsäure zusetzt, wodurch unter Lösung des Eisenniederschlages das gebildete Berlinerblau ersichtlich wird. Um die Prüfung auf die Haloide vornehmen zu können, muss der gesammte Silberniederschlag bis zur völligen Zersetzung des Cyansilbers erhitzt und sodann entweder, wie oben, mit Zink und Schwefelsäure reducirt, oder hinterher mit kohlensaurem Natrium zusammengeschmolzen werden. Aus den darnach erhaltenen Lösungen sind nach dem Ansäuern mit Salpetersäure abermals die Halogene (Chlor, Brom, Jod) durch Silbernitrat zu fällen und wie angegeben zu prüfen.

Jodaten. Auch bei Anwesenheit von Jodaten muss der Silberniederschlag nach dem Filtriren und Auswaschen mit schwefliger Säure behandelt und dadurch in Jodsilber überführt werden, weil es gleichfalls in die Ammoniumlösung überginge. Um Jodsilber neben gleichzeitig vorhandenem jodsaurem Silber unterscheiden zu können, behandelt man eine kleine Menge des Niederschlages mit Ammoniak, in dem sich nur das jodsaure Silber löst und daraus durch schweflige Säure als Jodsilber abgeschieden wird.

Analytischer Gang zum Nachweise der häufiger vorkommenden organischen Säuren.

Analytischer Gang zum Nachweise organischer Säuren und zwar von:

203. Der systematische Gang beim Untersuchen auf organische Säuren verlangt, dass diese nur an Alkalien gebunden vorhanden und alle anderen auf die Reactionen störend wirkenden Basen entfernt sind. Es ist daher erforderlich, vor Allem dieser Bedingung zu genügen und, wie bereits angegeben, sich aus dem Untersuchungsobjecte durch Kochen mit kohlensaurem Natrium u. s. w. eine alkalische Lösung herzustellen.

Diese Lösungen dürfen jedoch nicht zu verdünnt sein, weil die Empfindlichkeit der Reagentien und die Löslichkeitsverhältnisse der Niederschläge minder günstige sind.

Oxalsäure; Weinsäure; Die mittelst Chlorwasserstoffsäure völlig neutral hergestellte Lösung wird mit wenig Ammoniak schwach alkalisch gemacht, etwas Salmiak zugesetzt, wenn solcher nicht ohnehin vorhanden wäre, und dann in nicht zu geringer Menge Chlorcalciumlösung zugefügt. Nach gehörigem Umrühren scheidet sich bei Anwesenheit von Oxalsäure sofort, langsamer, wenn Weinsäure vorhanden ist, ein Niederschlag aus. Man filtrirt denselben ab, wäscht mit wenig Wasser und behandelt ihn mit kalter, möglichst kohlensäurefreien Natronlauge, löst er sich, so ist nur Weinsäure vorhanden, bleibt ein auch in Essigsäure unlöslicher Rückstand, so ist Oxalsäure nachgewiesen. Möglicherweise kann dem kleesauren Niederschlage phosphorsaurer Kalk beigemengt sein. Wird der geglühte Niederschlag in Salpetersäure gelöst, so ergibt sich bei Prüfung der Lösung mit molybdänsaurem Ammoniak die Anwesenheit von Phosphorsäure.

Der in die Natronlauge übergegangene weinsaure Kalk wird nach dem Verdünnen mit Wasser und längerem Kochen wieder als Niederschlag abgeschieden, man filtrirt ihn siedend heiss ab, spült ihn in eine Proberöhre, entfernt den grösseren Theil des Spülwassers, setzt Ammoniak und etwas salpetersaures Silber zu und erwärmt. Es scheidet sich ein Metallspiegel ab.

Die Flüssigkeit, in welcher Chlorcalcium keinen Niederschlag bewirkt hat, oder die von dem entstandenen abfiltrirt und mit etwas Chlorcalcium versetzt wurde, wird hierauf unter Zusatz von Ammoniak längere Zeit gekocht.

Bei Anwesenheit von Citronsäure fällt Calciumcitrat nieder, das in Essigsäure löslich, in Natronlauge unlöslich ist und Silberlösung auch beim Kochen nicht reducirt. Citronsäure;

Die siedend heiss vom Calciumcitrat abfiltrirte Flüssigkeit wird mit dem dreifachen Volum Alkohol vermischt. Bei Anwesenheit von:

Aepfelsäure fällt Calciummalat, das sich in Essigsäure schwer, in Natronlauge leicht löst, Silbernitrat beim Kochen nur wenig reducirt und beim Erhitzen mit Salpetersäure in Calciumoxalat übergeht. Die zur Trockene verdampfte salpetersaure Lösung, mit kohlensaurem Natrium gekocht und dann mit Salzsäure vorsichtig neutralisirt, erzeugt mit Gypslösung eine Fällung von oxalsaurem Calcium. Aepfelsäure;

Bernsteinsäure fällt Calciumsuccinat, das beim Kochen mit Salpetersäure keine Veränderung erleidet, weshalb aus einer Probe der bei der Prüfung auf Aepfelsäure erhaltenen kohlensauren, mit Salzsäure neutralisirten Natriumlösung, nach Zusatz von etwas Chlorcalcium, aus dem Filtrate durch neuerlichen Zusatz von Alkohol bernsteinsaures Calcium wieder gefällt wird. Ist aus Aepfelsäure gebildete Oxalsäure nicht vorhanden gewesen, so kann man einen Theil der mit kohlensaurem Natrium hergestellten und mit Salzsäure neutralisirten Lösung direct mit Eisenchlorid auf Bernsteinsäure prüfen, welche einen bräunlich blassrothen voluminösen Niederschlag bildet, der in Mineralsäuren sehr leicht löslich ist. Bernsteinsäure;

Die vom Calciummalat und -Succinat abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit wird im Wasserbade bis zum völligen Verdunsten des Alkohols erwärmt, wenn nöthig, genau neutralisirt und sodann mit Eisenchlorid versetzt. Bei Anwesenheit von Benzoësäure entsteht ein hellbrauner, flockiger Niederschlag, aus dem, sobald er mit Wasser gewaschen ist, nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Benzoësäure durch Schütteln mit Chloroform entzogen und nach dem Verdunsten der chloroformhältigen Lösung krystallisirt erhalten werden kann. Benzoesäure:

In der von benzoësaurem Eisen abfiltrirten Flüssigkeit kann noch Essigsäure und Ameisensäure vorhanden sein. Ihre Anwesenheit verräth sich an der rothen Färbung, die auf Zusatz von Eisenchlorid eintritt. Man verdampft einen Theil der Lösung, nachdem sie im Falle saurer Reaction mit Natronlauge gesättigt wurde, zur Trockene, bringt den Rückstand in eine Proberöhre, fügt Alkohol und etwa eine gleiche Volummenge concentrirter Schwefelsäure zu und erwärmt. Der auftretende Geruch nach Essigäther lässt die Anwesenheit der Essigsäure erkennen. Essigsäure; Ameisensäure.

Ein anderer Theil der mit Salzsäure, wenn nöthig, angesäuerten Lösung scheidet, mit Quecksilberchlorid erhitzt, einen weissen Niederschlag (Calomel) ab und lässt dadurch auf Ameisensäure schliessen. Controlproben mit Silbernitrat etc. bestätigen den Befund.

Hat man von der ursprünglichen Substanz eine ausreichende Menge zur Verfügung, so empfiehlt es sich, die beiden Säuren vorerst durch Destillation aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit abzuscheiden und im Destillate die charakteristischen Reactionen auf beide Säuren vorzunehmen.

Nachweis von organischen Basen (Alkaloiden) und toxikologisch verwandten Körpern.

204. Eine geordnete Zusammenstellung der organischen Basen in Gruppen nach analytischen Merkmalen und ein daraus abgeleiteter systematischer Gang behufs ihrer Auffindung und Trennung durch Reagentien lässt sich derzeit noch nicht auf- Vorbemerkungen.

stellen. Es ist weder das Verhalten dieser Basen zu den Lösungsmitteln derart, dass sich mittelst derselben scharfe Scheidungen der Basen oder bestimmter Verbindungen derselben ausführen liessen, noch sind die specifischen Reactionen so ausschliesslich charakteristisch, dass eine zuverlässige Erkennung und Unterscheidung für alle Fälle gesichert wäre. Häufig ist es nicht möglich, die Reactionserscheinungen auf ihre Ursache zurückzuführen, d. h. zu erklären; es fehlt daher auch die Kenntniss der Bedingungen, unter welchen die Reaction zuverlässig eintreten muss, und jener, die modificirend wirken. Auch wächst die Zahl der aus Pflanzenstoffen gewonnenen oder künstlich dargestellten Basen fort und fort so rasch an, dass die ohnehin labile Charakteristik der bisher bekannten durch die neu entdeckten Basen immer wieder in Frage gestellt wird. Aus allen dem wird verständlich, dass sich ein systematischer Gang zur Auffindung der Alkaloide, wenn mehrere oder gar alle als vorhanden anzunehmen sind, nicht aufstellen lässt. Indess liegen in der Wirklichkeit die Verhältnisse auch nicht derart, dass eine solche Aufgabe gelöst werden müsste. Meist liegt die Frage so: Besteht die Substanz oder enthält sie Alkaloide und welche? In dieser Einschränkung lässt sich die Aufgabe mit befriedigender Zuverlässigkeit in der Regel lösen.

Die zur Untersuchung auf Alkaloide vorliegenden Substanzen sind entweder so beschaffen, dass sie, wenn überhaupt die Alkaloidnatur festgestellt ist, unmittelbar die Vornahme von Reactionen gestatten, oder derart, dass sie vorerst von den ihnen beigemengten Substanzen getrennt und gereinigt werden müssen, um sodann die nähere Prüfung vornehmen zu können.

Eine Besprechung der Methoden zu geben, nach welchen die Ausscheidung und Trennung der Alkaloide von anderweitigen Beimengungen, insbesondere von schleimigen, extractiven, färbenden, organischen Stoffen durchgeführt werden kann, liegt ausserhalb der dem Commentar gesteckten Grenzen. Uebrigens wird im speciellen Theile bei Erörterung der Werthbestimmung von Droguen und Präparaten Gelegenheit gegeben sein, specielle Verfahrungsweisen, nach welchen bestimmte, in den Droguen enthaltene, chemische Individuen auszumitteln sind, hervorzuheben.

205. Die Alkaloide sind ausnahmslos stickstoffhältige Verbindungen und entwickeln, wenn sie mit Natronkalk erhitzt werden, Ammoniak, auch in ihrem sonstigen chemischen Verhalten, insbesondere in der Art ihrer Verbindung mit Säuren zu Salzen, gleichen sie dem Ammoniak, sie reagiren im freien Zustande mit wenigen Ausnahmen auf Lackmus (Narkotin, Coffëin) alkalisch, ihre Salze jedoch zeigen gegen Phenolphtalëin saure Reaction. Die Eigenschaft des Ammoniaks mit insbesonders schweren Metallen Doppelsalze zu bilden, tritt bei den Alkaloiden vorwiegend hervor und eignen sich mehrere derartige Verbindungen, um als allgemeine Reagentien und Fällungsmittel für Alkaloide zu dienen und zur Entscheidung der Frage benützt zu werden, ob ein gegebener organischer Körper ein Alkaloid ist oder ob ein solches in einer Lösung enthalten sei?

Gemeinsame Reagentien.

Die wichtigeren dieser allgemeinen Reagentien sind, vom Platin- und Goldchlorid abgesehen, folgende:

1. Kaliumquecksilberjodid (Mayer's Reagens) wird aus drei Molekülen Jodkalium (49·8 Theile) und einem Aequivalent Quecksilberchlorid (135·46 Theile) in einem Liter Wasser hergestellt und erzeugt weisse oder gelbliche Niederschläge in den Lösungen aller Alkaloidsalze; die Fällungen sind in Wasser und verdünnter Salzsäure unlöslich.
2. Kaliumcadmiumjodid (Marme's Reagens) wird durch Eintragen von Jodcadmium in eine concentrirte kochende Lösung von Jodkalium bis zur Sättigung und Zumischen eines gleichen Volumens kalt gesättigter Jodkaliumlösung hergestellt, es ist nur in concentrirter Lösung haltbar. Die Fällung erfolgt aus mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen der Alkaloidsalze auch bei starken Verdünnungen. Die Niederschläge sind im überschüssigen Fällungsmittel leicht löslich (daher beim Zusatz Vorsicht geboten ist), auch in Alkohol, nicht in Aether.

3. Kaliumwismuthjodidlösung (von Dragendorf) wird aus Wismuthjodid oder Magisterium Bismuthi durch Auflösen in überschüssiger, kalt gesättigter Jodkaliumlösung erhalten, ist nur in concentrirter Form haltbar. Die Lösung ist orangeroth gefärbt und sollen ein bis zwei Tropfen derselben in zehn Cubikcentimeter Wasser und fünf Tropfen concentrirter Schwefelsäure gebracht, keine Trübung erzeugen. Das Reagens ist tropfenweise den mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen der Alkaloidsalze zuzufügen. Die orangefarbenen flockigen Niederschläge werden bei längerem Kochen gelöst und kommen zum Theil krystallinisch beim Erkalten wieder zum Vorschein. Nicht alle Alkaloide werden durch diese Lösung gefällt, z. B. nicht Veratrin.

   Die Abscheidung der Alkaloide aus den sub 1—3 erhaltenen Niederschlägen lässt sich durch Ammoniak, Kali oder Natron und nachfolgendes Aufschütteln mit Aether, Benzol, Chloroform etc. bewirken.

4. Phosphormolybdänsäure (de Vry und Sonnenschein). Die salpetersaure Lösung von molybdänsaurem Ammonium wird mit gewöhnlich phosphorsaurem Natrium gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und durch Kochen mit kohlensaurem Natrium gelöst. Die Lösung wird zur Trockene verdampft, der Rückstand, wenn Reduction eingetreten, mit Salpetersäure befeuchtet und geglüht, sodann in Salpetersäure von 10% aufgenommen, derart, dass aus ein Theil Rückstand zehn Theile Lösung erhalten werden. Die goldgelbe Lösung ist vor Ammoniakdämpfen geschützt zu halten. Dieselbe wird tropfenweise der mit Schwefelsäure angesäuerten Alkaloidlösung zugesetzt. Die Niederschläge sind hellgelb bis braungelb, in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Mineralsäuren, Phosphorsäure ausgenommen, unlöslich oder sehr schwer löslich, am unlöslichsten in verdünnter Salpetersäure, wenn dieselbe etwas des Reagens beigemischt enthält. Durch Alkalien und Barythydrat werden die Alkaloide frei gemacht und durch entsprechende Lösungsmittel aufgenommen.

5. Jod-Jodkalium erzeugt braune Niederschläge, besonders aus mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen, es eignet sich jedoch dieses Reagens nur dann, wenn man sicher ist, dass durch das Jod keine tiefer gehenden Zersetzungen des Alkaloids bewirkt werden.

Als Fällungsmittel für Alkaloide werden noch angewendet: Schultze's Reagens, bestehend aus vier Theilen einer gesättigten Lösung von Natriumphosphat und ein Theil Antimonchlorid; Scheibler's Lösung von 100 Theilen wolframsaurem Natrium, 60—80 Theilen Natriumphosphat in 500 Cubikcentimeter mit Salpetersäure angesäuertem Wasser. Hager empfiehlt die Pikrinsäure, deren Fällungen im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich sind und meist bis zu grosser Verdünnung erfolgen. Morphin und Atropin werden nur aus concentrirteren neutralen Lösungen, Coffëin und Pseudomorphin überhaupt nicht gefällt; auch nicht Glycoside. Gerbsäure fällt Alkaloide nur aus neutralen oder schwach sauern Lösungen.

Abscheidung der Alkaloide durch Lösungsmittel

206. Ein zweites, weniger zur Erkennung als zur Ausscheidung der Alkaloide verwendbares Verfahren besteht in der systematischen Benützung der Löslichkeitsverhältnisse der Alkaloide im freien und gebundenen Zustande. Ausscheidung von Alkaloiden durch Lösungsmittel.

Die Alkaloide sind mit wenigen Ausnahmen (Coniin, Nikotin, Spartëin, Colchicin, Curarin) in Wasser nur schwierig oder gar nicht löslich, wogegen Aethyl- und Amylalkohol, namentlich in der Wärme, alle Alkaloide zu lösen vermag. Aether, Essigäther, Petroleumäther, Benzol, insbesondere aber Chloroform sind für manche Alkaloide vorzügliche Lösungsmittel und sie eignen sich hiezu besonders deshalb, weil sie sich mit Wasser nur wenig oder überhaupt nicht mischen, demselben aber die Alkaloide unter bestimmten Verhältnissen entziehen und dadurch deren Ausscheidung erleichtern.

Die Salze der Alkaloide, und insbesondere die schwefelsauren und salzsauren, lösen sich entweder schon in reinem, jedenfalls in angesäuertem Wasser sehr leicht auf, werden auch in trockenem Zustande von Weingeist aufgenommen, während sie in Amylalkohol weniger, in den anderen der vorgenannten Lösungsmittel so viel wie gar nicht löslich sind. Durch Ammoniak-, ätz- und kohlensaure Alkalien werden aus solchen Salzen die Basen freigemacht, einige derselben lösen sich im Ueberschusse des Fällungsmittels, können diesem aber entweder directe oder nach der Sättigung mit Säuren entzogen werden.

Durch entsprechende Ausnützung der Löslichkeitsverhältnisse der freien Alkaloide und ihrer Salze kann daher auch ihre Reinigung und Trennung von den sie begleitenden Verunreinigungen fetter, harziger, eiweissartiger, extractiver Stoffe etc., bewirkt werden. Schüttelt man also eine angesäuerte, wässerige Lösung eines Alkaloidsalzes der Reihe nach mit Petroleumäther, Benzol, Chloroform, Amylalkohol etc., so lassen sich die verunreinigenden, in diesen Flüssigkeiten löslichen Stoffe entfernen, ohne — mit wenigen Ausnahmen — erhebliche Einbussen von Alkaloid zu erleiden; wird hierauf durch einen Scheidetrichter, der, zweckmässig construirt, zugleich als Schüttelapparat benützt werden kann, die saure wässerige Lösung von der Schüttelflüssigkeit getrennt, dann alkalisch gemacht und mit den nämlichen Flüssigkeiten wieder ausgeschüttelt, so gehen die Alkaloide in dieselben über, während die wässerige Lösung die fremden Beimengungen, welche nur in Wasser löslich sind, zurückhält. Sollten die so gewonnenen ersten Auszüge nicht genügend rein sein, so werden die Ausschüttelungen wiederholt. Die Schüttelflüssigkeiten zur Trockene verdunstet, lassen die Alkaloide zurück. Coniin, Nikotin, Spartëin, auch Anilin sind flüchtig, erfordern also ein sehr vorsichtiges Eindampfen.

Verfahren von Dragendorf.

207. Das allgemeinst anwendbare Verfahren, welches die Isolirung von Alkaloiden aus organischen Gemengen möglich macht, ist, von Dragendorf angegeben, folgendes. Das Object wird gehörig zerkleinert, zwei- bis dreimal bei 30—40° C. mit schwefelsäurehältigem Wasser einige Stunden digerirt. Hat man Ursache, Verbindungen zu vermuthen, die schon durch verdünnte Säuren in der Wärme spaltbar sind, z. B. Atropin, Cocaïn, Dolchicin, Digitalin, Solanin, so ist die Extraction bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen. Die vereinigten und filtrirten Auszüge werden durch Zusatz von gebrannter Magnesia soweit abgestumpft, dass sie noch schwach, aber deutlich sauer reagiren, dann im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, der Rückstand mit dem drei- bis vierfachen Volum Weingeist, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, bei etwa 30° (oder gewöhnlicher Temperatur) 24 Stunden digerirt, nach dem Erkalten vom Ungelösten abfiltrirt, von dem Filtrate der Weingeist abdestillirt, der Rückstand, wenn nöthig, mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt und sodann einer systematischen Ausschüttelung unterzogen, und zwar:

I. mit frisch rectificirtem Petroleumäther (Ligroin, der zwischen 36—60° siedende Antheil des Steinkohlentheeröls) so oft und solange, als noch aus der sauren Lösung etwas aufgenommen wird. Von Alkaloiden geht nur Piperin in den Petroleumäther über. Die durch den Scheidetrichter abgesonderte saure wässerige Lösung wird hierauf

II. mit Benzol (Benzin, Siedepunkt zwischen 60—80°) bei 40—50° behandelt. In dasselbe gehen über: Cantharidin, Colocynthëin, Santonin, Coffëin, Colchicin, Delphinin, Solanidin, in Spuren Digitalin, Hydrastin, Berberin, Physostigmin, Veratrin.

Die vom Benzol abgeschiedene saure Flüssigkeit wird hierauf in gleicher Art, wie in I und II, mit

III. Amylalkohol ausgeschüttelt. In denselben gehen Theobromin, Narkotin, Spuren von Aconitin und Atropin nebst den Resten der in I und II genannten Stoffe über.

Werden Opiumalkaloide vermuthet, so schüttelt man die saure Flüssigkeit noch mit

IV. Chloroform aus, wovon aufgenommen werden: Papaverin, Thebaïn, Hydrastin, Chelidonin, Digitalin, nebst kleinen Mengen von Berberin, Brucin, Narcein, Physostigmin; wenn die Ausschüttelung mit Amylalkohol unterblieb, auch Narkotin, Veratrin, Theobromin.

Nach diesen Aufschüttelungen der sauren Flüssigkeit wird diese mit Ammoniak übersättigt und sofort mit Petroleumäther bei 40° ausgeschüttelt. Es werden vom

V. Petroleumäther aus der alkalischen Lösung aufgenommen: Cocaïn, Coniin, Nikotin, Strychnin, Brucin, Emetin, Oxyakanthin (auch Reste von Veratrin, Papaverin).

Nach der Trennung vom Petroleumäther schüttelt man die alkalische bis 40° erwärmte Flüssigkeit mit

VI. Benzol. Es werden aufgenommen: Chinidin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Reste von Physostigmin und Codëin, zum Theile Apomorphin, ferner Sanquinarin, Chelidonin.

Nach der Trennung vom Benzol wird die wässerige Lösung angesäuert und dann auf etwa 60° erwärmt

VII. bis kein Benzingeruch mehr wahrgenommen wird, dann Amylalkohol zugesetzt, die Lösung neuerdings mit Ammoniak alkalisch gemacht und geschüttelt. Morphin, Solanin und ein Theil des Narceïn gehen in Lösung.

In der alkalischen wässerigen Flüssigkeit können nur mehr nebst Curarin und Narcëin Reste von Digitalin, Cantharidin etc. enthalten sein. Man verdampft dieselbe im Wasserbade zur Trockene und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Aus der alkoholischen Lösung gewinnt man die genannten Substanzen, die, wenn sie zur näheren Prüfung noch nicht rein genug befunden würden, derselben Operation zu unterziehen sind.

Beim Ausschütteln der verschiedenen wässerigen Lösungen mit Benzol oder Chloroform ereignet es sich zuweilen, dass die Flüssigkeitsschichten sich nicht klar von einander scheiden, sondern eine emulsive Zwischenschichte auftritt. In solchem Falle trennt man, so weit es angeht, die wässerige Flüssigkeit und setzt dann der zurückbehaltenen Emulsion einige Tropfen von absolutem Alkohol zu und sucht durch gelindes Neigen das Zusammenfliessen der Flüssigkeitskügelchen zu bewirken. In vielen Fällen tritt alsbald eine Scheidung ein. Erfolgt sie nicht, so bringt man die Emulsion auf ein Filter, worauf die abgelaufene Flüssigkeit sich im Scheidetrichter leicht trennen lässt.

208. Liegen Untersuchungsobjecte vor, welche Fäulnissalkaloide (Ptomaine) enthalten, so kann deren Gegenwart zu Störungen bei den Specialreactionen Anlass geben. Die Aufnahmsfähigkeit der Ausschüttelungsflüssigkeiten für Ptomaine ist verschieden. Das grösste Aufnahmsvermögen besitzt der Amylalkohol, ein weit geringeres haben das Benzol, das Chloroform, der Petroleumäther; durch Aethyläther dagegen werden sauren Flüssigkeiten Ptomaine entzogen. Durch wiederholtes Ausziehen der alkaloidhältigen Lösungen des Benzols, Chloroforms, selbst des Amylalkohols mit destillirtem Wasser ist es möglich, denselben die etwa aufgenommenen Fäulnissalkaloide wieder zu entziehen. Aus saurer Lösung ausgeschüttelte Alkaloide werden jedoch beim Waschen mit Wasser der Schüttelflüssigkeit zum Theil wieder entzogen, so dass sich in der Benzinausschüttlung nur Cantharidin und Santonin sicher, Digitalin und Coffëin nicht mehr bestimmt nachweisen lassen, und in der Chloroformausschüttelung Digitalin und Saponin deutlich wieder bestimmt, Colchicin, Theobromin, Narcëin, Pikrotoxin aber erkennbar sind. Aus ammoniakaler Lösung ist nach dem Waschen mit Wasser in Petroleumäther Coniïn und Nikotin, in Benzin Anilin, Strychnin, Chinin, Veratrin, Emetin, Atropin, Narkotin, Aconitin, Delphinoidin sicher nachweisbar. Nicht sicher nachweisen liessen sich in der Petroleumausschüttelung Strychnin, Chinin, Veratrin, Emetin und Brucin, letzteres auch nicht in der Benzinausschüttelung. Diese durch das Auswaschen bedingten Verluste sind indess so gering,

Verhalten der Fäulnissalkaloide zu Lösungsmitteln.

dass sie nur dann in Betracht kommen, wenn sehr geringe Mengen von Alkaloiden vorhanden sind.

Petroleumäther entzieht sauren wässerigen Auszügen nichts, was mit Alkaloiden oder mit den durch diese Flüssigkeit isolirbaren Bitterstoffen, Glycosiden, verwechselt werden könnte, und nimmt aus alkalischen, nur Fäulnissstoffe enthaltenden Auszügen fast nie Spuren einer alkaloidisch reagirenden Substanz auf. Benzin entzieht sauren Lösungen reichlicher als alkalischen, solche Substanzen, die sich mit Schwefelsäure bräunen, mit Jod trüben, Jodsäure sowie Ferricyankalium reduciren, also alkaloid ähnliche Reactionen geben, doch werden diese Substanzen fast nie in solcher Menge isolirt, um mit ihnen die wichtigeren Gruppenreactionen auf Alkaloide erhalten zu können. Für die aus ammoniakalen Lösungen ausgeschüttelten Pflanzenalkaloide ist durch die Gegenwart der Ptomaine keine Störung der Specialreactionen zu besorgen. Die Chloroformausschüttelungen verhalten sich wie die Benzinausschüttelungen.

Die aus den Schüttelflüssigkeiten nach dem Verdunsten erhaltenen Substanzen sind zunächst mit den pag. 118 angeführten Reagentien zu prüfen, um sich zu überzeugen, ob überhaupt ein Alkaloid vorhanden ist. Hierzu wird bemerkt, dass man mit den aus amylalkoholischen Lösungen erhaltenen Rückständen keine Reactionen anstellen darf, bevor nicht die letzten Antheile des von den ausgeschüttelten Substanzen fest zurückgehaltenen Amylalkohols verdampft sind. Als empfindlichere Erkennungsmittel für Fäulnissalkohole sind zu bezeichnen: Jodwasserstoff, Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Ammoniak. Mit Kaliumquecksilberjodid, Gerbsäure, Platinchlorid, Goldchlorid werden nur in Aether- und Amylalkoholausschüttelungen deutliche, mit Pikrinsäure aber nur in den seltensten Fällen Niederschläge erhalten.

Orientirende Reactionen mittelst concentrirter Schwefelsäure.

209. Ist an einer Probe des Abdampfrückstandes die Alkaloidnatur durch eines der allgemeinen Reagentien nachgewiesen, so kommen charakteristischere Reagentien in Anwendung, welche über die wahrscheinliche Anwesenheit eines oder des anderen Alkaloids orientiren. Man wählt hiezu solche aus, die mit einer grösseren Anzahl von Alkaloiden in Reaction treten, aber dabei verschiedene Erscheinungen hervorrufen und darnach auf dem Wege der Ausschliessung das Gebiet der Untersuchung immer mehr einschränken.

Das geeignetste Reagens in dieser Beziehung ist die concentrirte, absolut reine Schwefelsäure, die zuerst für sich, dann in Combination mit anderen Stoffen, z. B. mit Erdmann's Reagens (bestehend aus sechs Tropfen Salpetersäure von specifischem Gewichte 1·25 in 100 Cubikcentimeter destillirtem Wasser) zehn Tropfen zu 20 Cubikcentimeter concentrirter Schwefelsäure gesetzt; mit Fröhde's Reagens (eine frisch bereitete Lösung von 0·02 Gramm Natriummolybdänat in einen Cubikcentimeter Schwefelsäure), oder mit salpetrigsaurem Kali, mit Bromwasser etc. gemischt verwendet wird.

Ist durch diese orientirenden Reactionen auf die wahrscheinliche Anwesenheit eines bestimmten Alkaloids hingewiesen, so muss durch weitere bestätigende Versuche, wobei in erster Linie die specifischen Reactionen, und wo solche fehlen, die Ermittlung aller sonstigen charakteristischen Eigenschaften und selbst die physiologischen Wirkungen Aufschluss geben, die Natur des Alkaloids festgestellt werden.

Zur Reaction mit der concentrirten Schwefelsäure wird die Substanz im trockenen Zustande verwendet. Erschien sie nicht hinreichend rein, so muss sie durch Auflösen in angesäuertem Wasser und abermaliges Ausschütteln mit dem Lösungsmittel, in dem sie enthalten war, gereiniget werden. Coniin, Nikotin und Anilin sind ölartige Flüssigkeiten und sind als solche zu verwenden.

Behufs Ausführung der Reaction gibt man einige Körnchen der Substanz in ein Uhrglas, das auf einer weissen Unterlage sich befindet, und übergiesst sie mit einigen Tropfen Schwefelsäure. Hierbei treten folgende Wahrnehmungen auf:

a) es tritt keine sichtliche Aenderung auf.

210. *A*. Die concentrirte Schwefeläure bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung. Die Probe kann sein:

Chinin — wird rasch gelblich. Zusatz von viel Wasser bewirkt blaue Fluorescenz. Wird eine Chininlösung mit etwa einem Fünfttheil des Volumens Chlorwasser vermischt und dann Ammoniak zugesetzt, so entsteht eine intensiv grüne Färbung. Eine alkoholische Lösung mit Aetzkali vorsichtig erhitzt, färbt die Kalischmelze grasgrün unter Entwicklung eines angenehm aromatischen Geruches (nach Spiraea).

Chinidin — zeigt das Verhalten des Chinins; aus der Kalischmelze entwickelt sich unverkennbar der Geruch nach Chinolin.

Cinchonin — zeigt in saurer Lösung keine Fluorescenz, mit Chlor oder Bromwasser und Ammoniak keine grüne Färbung, sondern eine gelblich weisse Fällung, die Kalischmelze wird beim Erstarren an den Spitzen rothbraun bis violettblau, an den Rändern grau gefärbt, später erscheint das Kali, unter Entwicklung von Chinolingeruch, blaugrün.

Cinchonidin — verhält sich wie Cinchonin, die Kalischmelze wird bräunlichroth, sodann, von den Rändern anfangend, blau, schliesslich grau gefärbt — Chinolingeruch.

Anmerkung. Die Kalischmelze ist folgenderart auszuführen: Ein Stück alkoholgereinigtes Aetzkali wird mit so wenig Wasser vermischt, dass es im siedenden Wasserbade völlig flüssig wird und bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. Von der verflüssigten Masse bringt man mittelst eines Glasstabes Tropfen auf einen etwas erwärmten Deckel eines Porzellantiegels und lässt in dieselben mittelst eines nicht zu engen Capillarrohres eine concentrirte alkoholische Alkaloidlösung fliessen. Dann wird vorsichtig und allmählich erhitzt. Nur bei Cocain wird auch eine grünlichgelbe, bei weiterem Erhitzen in's Bläuliche, dann in schmutzigrosenroth übergehende Färbung erhalten. Alle übrigen Alkaloide zeigten zumeist eine gelbe, allmählich in braun bis roth übergehende Färbung, bis schliesslich Verkohlung eintritt. (Zeitschrift für analyt. Chemie 1886, p. 29 ff.)

Brucin. — Ist die Schwefelsäure auch nur mit Spuren von salpetriger oder Salpetersäure verunreinigt, so färbt sich das Brucin rosenroth. Auf Zusatz von wenigen Tropfen verdünnter Salpetersäure wird die Flüssigkeit intensiv roth, dann gelb gefärbt; Zinnchlorür fällt daraus violette Flocken, bei stärkerer Verdünnung mit Wasser aber erscheint die Lösung violett. Chlor- oder Bromwasser erzeugen violette, dann rothe Färbungen in Brucinlösungen, die nach Zusatz von Ammoniak gelbbraun erscheinen.

Strychnin. — Lässt man die strychninhältige Schwefelsäure an einem Oxydationsmittel (am besten eignen sich hiezu Kaliumbichromat, Chromsäure, Ceroxyd, Blei- oder Manganhyperoxyd, jodsaures Kalium etc., von dem ein kleines Körnchen in's Uhrglas gelegt ist) durch Neigung des letzteren vorbeifliessen, so tritt sofort eine blauviolette Färbung der abfliessenden Säure ein, die in kirschroth übergeht und dann verblasst. Am längsten hält die mit Ceroxyd hervorgerufene Färbung an.

Morphin und erheblichere Mengen Brucin (zehn Procent) stören diese Reaction. Es ist daher nothwendig, diese Basen vorerst vom Strychnin zu trennen, was durch Kaliumchromat bewirkt werden kann, indem man die schwach saure Lösung der Alkaloide mit einfach chromsaurem Kalium versetzt und den erhaltenen Niederschlag, der chromsaures Strychnin ist, von der wässerigen Lösung trennt, dann mit Wasser abspült und noch feucht mit Schwefelsäure zusammenbringt.

Aehnliche Färbungen bewirken auch das Curarin, das Anilin und das Gelsemin. Verwechslungen sind jedoch nicht leicht möglich. Curarin wird schon beim Zusammentreffen mit Schwefelsäure allein roth gefärbt. Die Färbungen dauern länger an, zudem wird Curarin weder aus sauren noch aus neutralen und alkalischen Lösungen von Benzol, Chloroform oder Aether aufge-

nommen. Das Anilin erzeugt mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumchromat eine blaue, sehr beständige Färbung und schliesst auch durch seine flüssige Form und den charakteristischen Geruch jede Verwechslung aus. Das Gelsemin gibt mit Schwefelsäurehydraten bei Berührung mit Kaliumbichromat eine himmelblaue, mit grünen Streifen durchsetzte Färbung, die in grün übergeht, färbt sich überdies mit Schwefelsäurehydrat allein gelbbraun, beim Erwärmen purpurroth und erzeugt mit Eisenchlorid, das etwas Ferridcyankalium enthält, eine grüne Färbung, wogegen Strychnin nicht derart reagirt.

Atropin — wird allmählich roth, beim Erwärmen braun; beginnt die Schwefelsäure zu verdampfen und spritzt man einen Tropfen Wasser zu, so entwickelt sich ein eigenthümlicher Blüthengeruch; ein ähnlicher (nicht gleicher!) tritt auch auf, wenn der Lösung von Atropin in concentrirter Schwefelsäure oder syrupdicker Phosphorsäure ein Körnchen Chromsäure oder Kaliumchromat zugesetzt wird, man dann erwärmt und bei eintretender Grünfärbung einige Tropfen Wasser hinzufügt. Wird der Lösung des Atropins in concentrirter Schwefelsäure ein Kryställchen von salpetrigsaurem Natrium zugesetzt, so färbt sie sich tiefgelb bis orange, fügt man hierauf eine alkoholische Kalilösung zu, so geht die Färbung in prachtvolles Violett, bald in Blassrosa über.

Coffëin — wird beim Erwärmen verkohlt. Eine besondere Probe mit concentrirter Salpetersäure, besser mit Chlorwasser übergossen und zur Trockene verdunstet, gibt einen röthlich gelben Rückstand, der sich in einer Ammoniakatmosphäre (Bedecken mit einem Uhrglase, das mit Ammoniak befeuchtet ist) purpurviolett färbt, überschüssiges Ammoniak hebt die Reaction auf.

Codëin — färbt sich nach längerer Einwirkung, rascher bei gelindem Erwärmen, blau, eine Spur Salpetersäure fördert das Auftreten der blauen Färbung, etwas mehr Salpetersäure bewirkt eine blutrothe Färbung, die durch weiteren Säurezusatz ausgetilgt wird. Fröhde's Reagens löst das Codëin mit schmutziggrüner Farbe allmählich, die bald blau und später gelb wird. Zerreibt man eine kleine Menge Codëin mit zwei Tropfen unterchlorigsaurem Natrium und fügt dann vier Tropfen Schwefelsäure zu, so tritt eine bleibende, himmelblaue Färbung auf.

Morphin — löst sich häufig mit sehr schwach röthlicher Färbung, insbesondere, wenn die Schwefelsäure Spuren von Eisenoxyd enthält. Bleibt die Lösung vor Feuchtigkeit geschützt, etwa 12 Stunden stehen, oder erwärmt man sie etwa eine Viertelstunde auf dem Wasserbade, oder einige Secunden etwa auf 150°, so erfolgt nach dem Erkalten auf Zusatz eines Tröpfchens Salpetersäure oder eines Körnchens Salpeter eine prächtige Violettfärbung, die bald in dunkles Purpurroth übergeht und dann verblasst. Werden anstatt der Salpetersäure andere oxydirende Substanzen benützt, so treten ähnliche Farbenerscheinungen auf. Wird trockenes Morphin mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, ein kleiner Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul zugefügt, in der Flüssigkeit verrührt und nach etwa einer Minute in ein Porzellanschälchen, welches zwei bis drei Cubikcentimeter concentrirte Ammoniakflüssigkeit enthält, so gegossen, dass sich die schwere Morphinlösung am Boden sammelt, so entsteht an der Berührungsfläche eine rothe, am Rande in Violett übergehende Färbung, während die Ammoniakschichte eine blaue Farbe annimmt. Beim Mischen beider Flüssigkeiten, sowie bei sehr geringen Morphinmengen erhält man nur die blaue Färbung. Codëin gibt diese Reaction nicht. Wird trockenes Morphin mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure in einem Reagensglase im Oelbade auf 200° erhitzt, bis die Masse undurchsichtig und schwarzgrün geworden ist, giesst man dann den Inhalt in ein anderes Reagensglas, welches etwa zehn Cubikcentimeter Wasser enthält, so zeigt die Mischung eine bläuliche Farbe; theilt man sie in zwei

Theile, schüttelt den einen mit Aether, den anderen mit Chloroform, so erscheint der Aether purpurn, das Chloroform blau gefärbt. Die Farben bleiben lange unverändert. Codëin zeigt dasselbe Verhalten, sonst kein anderes Alkaloid. Nur von Verunreinigungen freie Proben geben die Reaction. Als charakteristisches Reagens, das auch bei der Gegenwart von Fäulnissalkaloiden anwendbar ist, dient eine völlig salzsäurefreie Lösung von Eisenchlorid, das sowohl mit trockenen Morphinsalzen, als auch mit neutralen Lösungen derselben eine schön dunkelblaue Färbung erzeugt. Essigsaures Morphin wird durch Eisenchlorid nicht blau gefärbt. Bei Anwesenheit freier Säuren, sowie von Alkohol kommt die Reaction gleichfalls nicht zu Stande, organische Beimengungen machen die Reaction undeutlich.

211. *B.* Concentrirte Schwefelsäure bewirkt eine gelbe Färbung in verschiedenen Nuancen, die auch durch den Grad der Reinheit des Untersuchungsobjectes beeinflusst wird, bei: *b) es treten gelbe Färbungen auf.*

Narkotin. — Die anfänglich gelbe Farbe geht bei vorsichtigem Erhitzen in orangegelb, dann vom Rande aus in blauviolette Streifen, endlich wenn die Schwefelsäure zu verdampfen anfängt, in granatroth über. Bringt man in eine Auflösung des Narkotins in concentrirter Schwefelsäure ein Tröpfchen Salpetersäure, so entsteht eine rothe Färbung; war die Lösung auf etwa 150^0 erwärmt, so entsteht bei Zusatz von unterchlorigsaurem Natrium eine carmoinsinrothe, von Eisenchlorid eine anfangs pfirsichblührothe, dann kirschrothe Färbung. Fröhde's Reagens färbt sich mit Narcotin sogleich grün, dann braungelb, gelb und zuletzt röthlich.

Setzt man der erwärmten Lösung des Narkotins in Schwefelsäure in dem Momente, wo die violette Färbung eintritt, alkoholische Kalilauge zu, so tritt eine prachtvoll orangerothe Färbung auf, die nach Zusatz von Wasser in gelb übergeht.

Colchicin. — Die anfangs dunkelgrüne Färbung schlägt rasch in gelb um, ein in Salpetersäure getauchter Glasstab in die gelbe Lösung gebracht, umgibt sich mit einer dunkelbraunen Zone, deren Farbe in violett, braun und gelb übergeht. Concentrirte Salpetersäure färbt trockenes Colchicin schön blau und violett, die Farbe geht bald in's Braunrothe über, wird beim Verdünnen mit Wasser erst gelb und auf Zusatz von Kalilauge orangeroth.

Emetin — gibt eine bräunliche Lösung. Salpetersäure und Salzsäure geben gelbgefärbte Lösungen. Wird zur heissen, salzsauren Emetinlösung tropfenweise Bleichkalklösung zugesetzt, so entsteht eine anfänglich rasch verschwindende zwiebelrothe Färbung, die nach Zusatz grösserer Bleichkalkmengen bleibend auftritt und beim Kochen in braungelb übergeht. Specifische Reactionen fehlen für Emetin.

Aconitin — gibt in reinem Zustande keine Farbenreactionen. Die Handelswaare löst sich mit gelbrother Farbe, die allmählich in braunroth, mit violetter Nuancirung übergeht. Zusatz einer Spur Salpetersäure bewirkt keinen auffälligen Farbenwechsel. In officineller Phosphorsäure gelöstes Aconitin erzeugt beim Verdunsten im Wasserbade bis zur Syrupdicke eine rothe Färbung, die bei manchen Proben in Violett übergeht. Eine wässerige Aconitinlösung, mit salpetersaurem Silber vermischt und gekocht, scheidet metallisches Silber aus. Auch reines Aconitin, in eine alkoholische Silbernitratlösung gebracht, erzeugt eine Reduction, indem es sich mit einer braunen Silberschichte überzieht.

Veratrin. — Die anfänglich gelbe Färbung geht allmählich in orange, blutroth, dann in Carmin über. Zugesetzte Salpetersäure verwischt die Färbung. Mit Salzsäure gekochtes Veratrin färbt sich hellroth, dann purpurblau, Zinnchlorür fällt aus der Lösung veilchenblaue Flocken. Verreibt man Veratrin mit Schwefelsäure unter Zusatz von einigen Stäubchen Rohrzuckerpulver, so färbt sich

alsbald die Mischung olivengrün, dann grasgrün, endlich schön dunkelblau. Fröhde's Reagens gibt eine tiefblaurothe Färbung.

Physostigmin — löst sich mit gelber Farbe, die alsbald in olivengrün übergeht; verdünnte Schwefelsäure gibt eine farblose Lösung, die, mit Ammoniak übersättigt, beim Verdunsten blau wird. Die rein wässerigen Lösungen färben sich alsbald roth. Wird ein Tropfen einer wässerigen Physostigminlösung mit einem Tropfen einer fünfpercentigen Kalilösung in Berührung gebracht, so prägt sich an der Berührungsstelle eine Röthung aus, welche nach einigen Minuten ihren höchsten Grad erreicht. Nach dem Austrocknen hinterbleibt eine orangegelbe Masse, die sich mit rother Farbe in Wasser löst. Wird statt Aetzkali Barytwasser verwendet, so ist die Anfangsreaction dieselbe, nach dem Austrocknen aber wird der Farbstoff carminroth, dann dunkelblau; ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab über den sich röthenden Tropfen gehalten, verursacht Nebel. Eine Eisenchloridferricyankaliumlösung wird unter Ausscheidung von Berlinerblau geradeso durch Physostigmin wie durch Morphinlösungen reducirt.

Beim Kochen einer neutralen Physostigminlösung entsteht inactives Physostigmin, das eine ammoniakale Chlorsilberlösung sofort stark bräunt, und mit einem Tropfen Gerbsäurelösung vermischt und in die Nähe von Brom gebracht, durch dessen Dampf vorübergehend blaugrün gefärbt wird.

Pikrotoxin — löst sich mit schön goldgelber Farbe, Handelswaaren nehmen auch gelbrothe, in's Röthlichviolette übergehende Färbungen an. Stäubchen von Kaliumdichromat zugesetzt, erzeugen eine der Strychninreaction ähnliche violette, wenn mehr zugesetzt wird, eine braune Färbung. Wird Pikrotoxin mit der dreifachen Menge Salpeter gemischt und mit concentrirter Schwefelsäure durchfeuchtet, so tritt nach Zusatz von Natronlauge eine vorübergehende ziegelrothe Färbung des Gemisches auf. Das Pikrotoxin unterliegt leicht Zersetzungen, unter Anderem auch durch Ammoniak, ein Theil dieser durch Ammoniak veranlassten Zersetzungsproducte wird durch Bleiessig nicht gefällt, der in Lösung bleibende Theil gibt die Reaction mit Schwefelsäure nicht, schmeckt aber auch nicht bitter. Eine vollständige Ausfällung des Pikrotoxins lässt sich durch Ausschütteln mit frisch gefälltem Bleihydroxyd sowohl aus der wässerigen als auch aus der alkoholischen Pikrotoxinlösung bewirken. Das auf dem Filter gesammelte Hydroxyd gibt nach dem Abpressen zwischen Filterpapier mit concentrirter Schwefelsäure eine schöne und deutliche Pikrotoxinreaction. Die Färbung ist erst gelb, wird aber beim längeren Stehen gelbroth und nach ganz mässigem Erwärmen violettroth. Das Bleihydroxyd bindet auch Digitalin und Solanin, deren weiteres Verhalten zu Schwefelsäure u. s. w. jede Verwechslung ausschliesst. Mittelst Schwefelwasserstoff werden diese Verbindungen zerlegt, wobei die organischen Verbindungen durch Wasser oder Alkohol in Lösung gebracht werden können.

Berberin. — Das schwefelsaure Salz löst sich mit gelber Farbe, in der Lösung treten schnell dunkle, gelbschwarze Streifen auf, alsbald stellt sich ein grünlicher Farbenton ein und wird die ganze Flüssigkeit schön olivengrün mit einem dunklen Centrum; nach etwa einer Viertelstunde wird die Färbung blässer, und schliesslich die Flüssigkeit gleichmässig gelb. Fröhde's Reagens gibt eine gelbe Färbung, in der sich dunkle Streifen zeigen; nach einigen Minuten färbt sich die Flüssigkeit braunschwarz, es erscheint eine violette Randzone, die Lösung wird braunviolett, endlich braun. Chlorwasser bewirkt bei ein Milligramm schwefelsaurem Berberin sofort eine blutrothe Färbung, die allmählich in's Himbeerrothe übergeht. Löst man das Alkaloid in einigen Tropfen 33procentiger Salzsäure und setzt einen Tropfen Chlorwasser zu, so entsteht sofort eine schön kirschrothe Färbung, die noch bei $^1/_{100}$ Milligramm, wenn auch blass, auftritt. Werden einige Kryställchen von Salpeter und Berberin

mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so tritt eine schmutzigbraunrothe Färbung ein, bald gehen von den Salpeterkryställchen violette Streifen aus, das Ganze färbt sich mahagonibraun, nach einiger Zeit schön orangegelb. Kaliumbichromat verhält sich ähnlich, die Entfärbung geht aus grünlichbraungelb in dunkelgelbbraun über.

Hydrastin — in reinem Zustande löst sich in reiner kalter Schwefelsäure mit ganz schwachgelber Farbe, die beim Erhitzen in dunkles Violett übergeht. Enthält die Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure, so wird die Lösung gelb, bei mehr orange, dann blassroth. Reine Salpetersäure gibt eine beständige orangegelbe Farbe, bei Zusatz von Wasser scheidet sich ein harziger Körper ab, die Lösung fluorescirt schön blau. Setzt man der Hydrastinlösung in concentrirter Schwefelsäure eine Spur Manganhyperoxyd zu, so tritt eine orangegelbe Färbung auf, die in kirschroth und schliesslich in carminroth übergeht, nach längerem Stehen an der Luft wieder blass orangegelb wird. Mit Schwefelsäure und Jodsäure geht die gelbe Farbe rasch in Carmoisin, Blutroth und Orange über. Werden zu einer Lösung des Hydrastins etwas verdünnte Schwefelsäure und dann einige Tropfen einer zehntelnormalen Kaliumpermanganatlösung gegeben, so verschwindet sofort die Färbung des Permanganats und nimmt die Flüssigkeit eine intensiv blaue Fluorescenz an. Ein einziger Tropfen einer einprocentigen Hydrastinlösung ruft in einem grossen Reagensglas voll Flüssigkeit diese Fluorescenz hervor. Der fluorescirende Körper löst sich nicht in Chloroform (Unterschied von Aesculin). Wird Kaliumpermanganat im Ueberschusse zugesetzt, so erfolgt Oxydation und die Fluorescenz verschwindet. In Lösungen von salzsaurem Hydrastin wird keine Fluorescenz hervorgebracht.

Antipyrin färbt sich in concentrirter Schwefelsäure schwach gelblich. Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1·18 ist in der Kälte ohne Einfluss, beim Erwärmen tritt plötzlich Rothfärbung ein und bei weiterem Erhitzen findet Abscheidung eines purpurrothen Oeles und eines braunen harzigen Körpers statt. Trockenes Antipyrin wird mit rauchender Salpetersäure, gelöstes beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure und etwas rauchender Salpetersäure dunkelroth gefärbt. Wird festes Antipyrin mit einem Tropfen neutraler Eisenchloridlösung betupft, oder gelöstes Antipyrin (1 : 1000) damit versetzt, so tritt eine dunkelbraunrothe Färbung auf, bei grösseren Verdünnungen beobachtet man eine hellbraune bis hellgelbe Färbung, die auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure verschwindet. In verdünnten Lösungen (1 : 1000) des Antipyrins erzeugt salpetrige Säure oder ein Tropfen rauchender Salpetersäure eine schön grüne Färbung, die sich in der Kälte einige Tage hält. Wird die Lösung erwärmt und setzt man einen weiteren Tropfen der rauchenden Säure zu, so färbt sich die Lösung erst hellroth, dann blutroth und scheidet beim weiteren Erhitzen ein purpurfarbiges Oel ab, das sich in Chloroform, nicht aber in Benzin löst.

212. *C.* Concentrirte Schwefelsäure bewirkt braune Färbungen bei:

c) es treten dunklere Färbungen auf.

Coniin: — Reines, farbloses Coniin wird durch concentrirte Schwefelsäure kaum gefärbt, an der Luft gelb oder braun gewordenes Coniin gibt eine bräunliche Flüssigkeit, beim Erwärmen wird aber auch farbloses Coniin rothbraun. Oxydirende Zusätze veranlassen Bildung von Buttersäure. Die Coniinsalze sind meist zerfliesslich, das freie Coniin ist ölartig flüssig, riecht unangenehm nach Mäuseharn, löst sich leichter in kaltem Wasser als in heissem, weshalb beim Erwärmen von wässerigen Coniinlösungen sich eine Trübung einstellt. Chlorwasser bewirkt in denselben eine starke weisse Trübung. Jod mit wasserfreiem Coniin zusammengerieben bildet weisse Nebel und eine blutrothe, später olivengrüne, extractartige Masse. Trockenes salzsaures Gas färbt Coniin zuerst purpurroth, dann indigoblau. Die Krystalle des salzsauren Coniins

sind doppelbrechend, zeigen daher, mit dem Polarisationsmikroskop betrachtet, ein prachtvolles Farbenspiel.

Nicotin erwärmt sich beim Zusammenmischen mit concentrirter Schwefelsäure, färbt sich braun und verkohlt beim Erhitzen, auch Salpetersäure zerstört es. Das Nicotin ist gleichfalls eine ölige, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit, die, mit den Wasserdämpfen überdestillirt, einen unangenehmen Tabakgeruch besitzt, mit Oxalsäure ein gut krystallisirbares Salz bildet, das sich in Alkohol löst und dadurch vom Ammoniaksalz trennen lässt. Chlorwasser wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Nicotin. Wird dasselbe mit wenig Salzsäure gelinde erwärmt, so entsteht eine violette Färbung, die auf Zusatz von etwas Salpetersäure in orange umschlägt. Jod in ätherischer Lösung mit Nicotin zusammengebracht, bildet einen Krystallbrei von Trijodnicotin, das rubinroth durchscheinende, im reflectirten Lichte dunkelblau schillernde Nadeln bildet.

Digitaline. — Die Handelswaare wird als französische und deutsche unterschieden und enthält vier wohl charakterisirte, chemische stickstofffreie Verbindungen: Digitalin, Digitalëin, Digitonin und Digitoxin. Im deutschen Digitalin ist der Hauptbestandtheil Digitalëin, das französische besteht hauptsächlich aus Digitonin und Digitoxin. Darnach zeigt sich auch in dem Verhalten zu Reagentien eine Abweichung.

Das deutsche (amorphe) Digitalin löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer röthlich braunen Flüssigkeit, die nach längerem Stehen kirschroth wird. Durch Bromdämpfe oder auf Zusatz einiger Tropfen Bromwasser nimmt die Lösung eine violettrothe Färbung an. Chlorwasserstoffsäure erzeugt bei einigen Digitalinproben eine grüne Färbung.

Das französische (krystallisirte) Digitalin färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure grün, durch Bromdampf johannisbeerroth, auf Wasserzusatz wieder grün. Salzsäure löst es mit grüngelber, allmählich in smaragdgrün übergehender Farbe, Wasser fällt daraus eine harzige Masse. Bringt man eine kleine Quantität eines Gemisches von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Alkohol mit einer kleinen Menge französischen Digitalins zusammen, erwärmt und fügt dann einen Tropfen Eisenchlorid zu, so tritt eine mehrere Stunden anhaltende blaugrüne Färbung auf. Merk'sches Digitalin gibt diese Reaction nicht.

Die chemischen Reactionen reichen für sich allein nicht aus, eine durch Digitalin veranlasste Vergiftung einwurfsfrei nachzuweisen.

Massanalyse.

Principielle Unterschiede zwischen den Gewichts- und massanalytischen Methoden.

213. Die quantitativen Bestimmungen der Arzneikörper oder eines ihrer Bestandtheile sind nach den Vorschriften der Pharmacopoe zumeist massanalytisch vorzunehmen.

Bei der Gewichtsanalyse wird der Körper, dessen Menge ermittelt werden soll, durch ein Reagens in eine Verbindung überführt, die eine genau bekannte und constante Zusammensetzung hat, sich ohne Gewichtsverlust von allen Beimengungen rein herstellen lässt und durch ihr Verhalten eine genaue Wägung ermöglicht.

Durch die Massanalyse wird die Menge des Reagens gemessen, welche zur Herstellung einer Verbindung von constanter Zusammensetzung gerade ausreicht und aus der verbrauchten Quantität des Reagens das Gewicht des Körpers berechnet, mit dem die Verbindung hergestellt wurde. Bei dieser Art der Methode ist es unerlässlich, dass der Moment, in welchem der Process zwischen dem Reagens und dem zu be-

stimmenden Körper eben zu Ende ist, durch ein sicheres Kennzeichen angedeutet wird, und dass der Wirkungswerth der Reagenslösung für eine Quantitätseinheit festgesetzt sei.

Die beiden Methoden der quantitativen Analyse beruhen auf denselben chemischen Grundsätzen, fallen auch bezüglich ihrer Voraussetzungen zum Theile zusammen, in der Ausführung aber umgeht die eine der Methoden das, was für die andere die Hauptschwierigkeiten bildet. Von einer ausschliesslichen Beherrschung des ganzen analytischen Gebietes durch die massanalytische — selbst auch nicht durch die gewichtsanalytische — Methode kann nicht mehr die Rede sein, denn verhältnissmässig gibt es nicht viele Reactionen, für welche die Bedingungen, unter denen sie im Sinne der einen oder der anderen Methode einen streng gesetzmässigen Verlauf nehmen, leicht herstellbar sind. Wo beide Methoden durch Benützung derselben Reaction, z. B. bei Bestimmung der Halogene durch salpetersaures Silber, unter einander concurriren, wird die Massanalyse stets der Gewichtsanalyse vorzuziehen sein, denn erstere hört da auf, wo bei der letzteren der schwierigere und langwierige Theil der Arbeit, die Abscheidung des Reactionsproductes in wägbarer Form, anfängt und braucht sich auch nicht um die bei den gewichtsanalytischen Verfahren nothwendigen Scheidungen zu kümmern. Dagegen liegt der Nachtheil der massanalytischen Methode darin, dass sie niemals den zu bestimmenden Körper selbst, sondern nur eine seiner chemischen Eigenschaften in's Auge fasst, die niemals diesen allein und ausschliesslich zukommt, weshalb auch ein der Methode inhärirender Fehler leichter übersehen wird, als bei der Gewichtsanalyse, welche den zu bestimmenden Körper in greifbarer Form darlegt, in der er weiter auf seine Reinheit etc. geprüft werden kann.

214. Zur Ausführung der Massanalyse bedient man sich der Massflüssigkeiten (Liqueur titrées, Standard Solutions), welche von dem Reagens eine bestimmte Menge aufgelöst enthalten und deren bei jeder Bestimmung gebrauchte Menge durch die dabei benützten Büretten, Pipetten etc. gemessen wird.

Titrirte Lösungen.

Der Wirkungswerth, Titre, dieser Massflüssigkeiten wird gewöhnlich für analytische Zwecke derart hergestellt, dass sie in einem Liter jene Menge Reagens enthalten, die in Grammen ausgedrückt, einem Atom Wasserstoff chemisch gleichwerthig — äquivalent ist. Man nennt solche Lösungen Normallösungen.

Auf's Aequivalent gestellte Normallösungen.

So z. B. muss die Normalnatronlauge im Liter 39·955 Gramme Natriumhydroxyd enthalten, weil diese Gewichtsmenge diejenige ist, in welcher sie mit einem Gramme (= ein Atom) Wasserstoff in Reaction tritt und diesen in Säurehydraten zu ersetzen vermag, die Normaloxalsäure dagegen, deren Moleculargewicht nach der Formel $C_2 H_2 O_4 + 2 H_2 O$ berechnet, 125·7 ist und mit zwei Atomen Wasserstoff in Gegenwirkung tritt, darf aus diesem Grunde im Liter nur die Hälfte ihres Moleculargewichtes, in Grammen ausgedrückt, enthalten, also 125·7 : 2 = 62·85 Gramm, weil diese Menge einem Atom Wasserstoff äquivalent ist. Selbstverständlich enthält jedes Cubikcentimeter einer Normallösung vom Reagens soviele Milligramme als im Liter Gramme enthalten sind. Viele zu Massanalysen verwendete Reagentien sind so empfindlich, dass sie noch mit weitaus kleineren Mengen als den in Normallösungen enthaltenen, deutlich wahrnehmbare Reactionserscheinungen hervorrufen. Man kann daher die mit dem Messen und Wägen unvermeidlichen Fehler auf ein kleineres Mass beschränken, wenn man aus Normallösungen Zehntel- oder selbst Hundertelnormallösungen herstellt, in welchen in einem Liter der zehnte, beziehungsweise der hundertste Theil des Aequivalentgewichtes enthalten ist und solcherart ermöglicht wird, das Minimum vom verbrauchten Reagens, das bei der Analyse noch einen Ausschlag gibt, an der Bürette sicher ablesen zu können.

Diese auf's Aequivalent gestellten Normallösungen bieten den grossen Vortheil, dass man nicht nöthig hat, bei ihrem Gebrauche eine Berechnung über die Beziehungen anzustellen, welche zwischen dem Aequivalentgewichte des Reagens und des mit demselben in Reaction tretenden Körpers besteht, denn da jedes Cubikcentimeter der Normallösung das Aequivalent des in ihr gelösten Körpers in Milligrammen ent-

hält und die Reaction nur mit der in Milligrammen ausgedrückten äquivalenten Menge der zu untersuchenden Substanz vor sich geht, so wird durch jedes Cubikcentimeter Normallösung genau ein Aequivalent der untersuchten Substanz in Milligrammen angezeigt.

Ein Cubikcentimeter Normalsäure enthält 0·06285 Gramme, d. h. ein Milligrammäquivalent Oxalsäure und neutralisirt, sonach von allen Basen gleichfalls ein Milligrammäquivalent, also 0·05599, Kaliumhydroxyd KOH, 0·03995 Natriumhydroxyd NaOH, 0·0171 Ammoniak, NH_3, aber auch ein Milligrammäquivalent kohlensaures Kalium ($K_2CO_3\ \frac{137 \cdot 91}{2}$) 0·06895, oder kohlensaures Natrium ($Na_2CO_3 + 10\ H_2O = \frac{285 \cdot 44}{2}$) 0·14272 u. s. w. Selbstverständlich werden zwei Cubikcentimeter der Normallösung die doppelte, drei Cubikcentimeter die dreifache Menge des in Reaction gesetzten Körpers binden, weshalb man nur nöthig hat, die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Normallösung mit der Aequivalentzahl jenes Körpers zu multipliciren, den man der massanalytischen Bestimmung unterzog, um dessen Gewichtsmenge in Milligrammen ausgedrückt zu erfahren.

Wägt man von den zu bestimmenden Substanzen solche Mengen ab, welche einem Zehntel Aequivalent entsprechen, also beispielsweise 6·895 Gramm kohlensaures Kalium, 4·900 Gramme Schwefelsäure, 3·637 Gramme Salzsäure u. s. w., so gibt die zur massanalytischen Bestimmung verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter der Normallösung unmittelbar die Procente des Körpers an, von dem man ein Zehnteläquivalent, oder falls man mit einer Zehntelnormallösung die Untersuchung auszuführen beabsichtigt, ein Hunderteläquivalent abgewogen hat. Durch Einführung des Aequivalentsystems in die Massanalyse ist die Herstellung titrirter Flüssigkeiten von solchen Stärken, dass sie bei Anwendung ganzer Grammen Substanz Procente des zu bestimmenden Körpers anzeigen, mehr ausser Gebrauch gekommen, weil derartige Titreflüssigkeiten, ohne Umrechnungen vorzunehmen, immer nur für die Substanzen benützt werden können, für welche sie hergestellt wurden.

Empirische Titrelösungen.

Neben den Normallösungen stellt man sich mitunter auch empirische Titrelösungen dar, und zwar insbesondere mit Reagentien, die nicht titrebeständig sind, d. h. deren Lösungen verändernden Einflüssen während der Aufbewahrung unterliegen und daher bei jedesmaligem Gebrauche auf ihren richtigen Gehalt geprüft, d. h. auf den Titre gestellt werden müssen.

Beständigkeit der Titrelösungen.

215. Selbstverständlich geben Titreanalysen bei genauer Beobachtung aller sonstigen Bedingungen nur dann richtige Resultate, wenn ihr Titre richtig ist. Es müssen also die titrirten Lösungen so aufbewahrt und gehandhabt werden, dass ihr Titre womöglich sich gar nicht, jedenfalls aber nur allmählich ändern kann, damit letztern Falls die Titrestellung wenigstens für einige Zeit Geltung behält. Die bis jetzt in Anwendung gekommenen Massflüssigkeiten kann man bezüglich ihrer Haltbarkeit unterscheiden:

I. In titrefeste, d. h. solche, die selbst bei Luftzutritt nicht anders als durch Verdunstung ihres Lösungsmittels eine Aenderung ihres Gehaltes erfahren, also weder durch oxydirende, noch durch reducirende Einflüsse, auch nicht durch den Gehalt der Luft an Kohlensäure und Ammoniak, in ihrem Bestande verändert werden, somit in sorgfältig verschlossenen Flaschen bei sonst vorsichtiger Behandlung sich als titrebeständig erhalten. Z. B. Mineralsäuren, Chloride der Alkalien, Kaliumbichromat, Silbernitrat in saurer Lösung etc.

II. Relativ titrebeständige Lösungen, d. h. solche, welche bei sonst vorsichtiger Behandlung durch vorgenannte Agentien allerdings, jedoch so langsam beeinflusst werden, dass die Richtigkeit des Titres für einige Zeit (für mehrere Wochen) als constant gelten kann. Zu dieser Kategorie gehören die Lösungen von Jod in Jodkalium, unterschwefligsaurem Natrium, Kaliumpermanganat, neutralem Silbernitrat, Ammoniumoxalat, verdünnter Oxalsäure etc.

III. Unbeständige Lösungen, d. h. solche, die unter dem Einflusse der Luft oder des Lichtes so rasch verändert werden, dass selbst bei Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln innerhalb kurzer Zeit sich Gehaltsveränderungen bemerklich machen, sei es durch Aufnahme von Kohlensäure (Baryt- und Kalkwasser), sei es durch Aufnahme von Sauerstoff (Zinnchlorür, schweflige Säure), sei es durch Verflüchtigung des Reagens (Unterchlorigsäure, Chlorwasser, schweflige Säure) oder durch chemische Umsetzung, Entmischung.

216. Relativ titrebeständige Lösungen bedürfen einer solchen Aufbewahrung, bei der sie den Einflüssen möglichst entzogen werden, durch die ihr Titre geändert wird. Kaliumpermanganat-, Silbernitrat-, Oxalsäurelösungen müssen der Einwirkung des Lichtes, Natriumhyposulfitlösungen dem oxydirenden Einflusse der Luft entzogen, Jodlösungen vor der Verdunstung des Jods geschützt werden. Unbeständige Lösungen, deren Titre unmittelbar vor dem Verbrauche richtig gestellt werden muss, schützt man für die Dauer der Versuchszeit dadurch, dass man das Vorrathsgefäss mit einem durchbohrten Stopfen verschliesst, der eine mit Natronkalk beschickte Kugelröhre trägt, wenn vorzüglich die Kohlensäure der Luft abzuhalten ist, oder ein entsprechendes Glasrohr enthält, in dem sich eine den Sauerstoff der Luft bindende Substanz befindet (schwefelsaures Manganoxydul oder Eisenoxydul gemischt mit Kalkhydrat u. dgl.), oder endlich mit einer Vorrichtung versehen ist, durch welche die unmittelbare Communication mit der äusseren Luft auf's kleinste Mass beschränkt wird, wenn die Unbeständigkeit des Titres durch Verflüchtigung des Reagens verursacht ist, wie z. B. Chlorwasser, schweflige Säure u. dgl.; die einfachste Vorrichtung solcher Art ist eine capillar verengte Glasröhre, mit der man sowohl die Bürette als auch das Vorrathsgefäss verschliesst, wodurch eine derartige Lösung für mindestens einige Stunden titrefest erhalten wird. Aufbewahrung.

217. Bei Bereitung der Titrelösungen wird je nach der Beschaffenheit und dem Verhalten der als Reagens benützten Substanz vorgegangen. Herstellung der Titrelösungen

Lässt sich die als Reagens zu verwendende Substanz in absolut reinem Zustande darstellen und ist man versichert, dass auch die mit dem Abwägen verbundenen Manipulationen keine die genaue Gewichtsbestimmung störend beeinflussenden Einwirkungen im Gefolge haben, so wägt man die vom titrimetrischen Systeme geforderte Quantität für die beabsichtigte Menge der herzustellenden Lösung (es ist räthlich, nicht weniger als einen ganzen Liter darzustellen, weil die unvermeidlichen Fehler beim Messen und Wägen kleinerer Quantitäten vergrössert werden) genau ab, bringt dieselbe unter Vermeidung jeden Verlustes in das Massgefäss, fügt die zur Lösung erforderliche Menge Flüssigkeit hinzu und verdünnt dann unter allmählichem Zusatz weiterer Flüssigkeit bis zur Marke.

Die Herstellung der Lösung soll bei derselben Temperatur vorgenommen werden, bei welcher dieselbe auch verwendet wird. Ist man sich bewusst, dass bei Herstellung der Massflüssigkeit kein die Richtigkeit des Titres störender Vorgang vorgekommen ist, so kann man die Lösung als titrerichtig ansehen und verwenden. Andern Falls muss sie auf ihren Titre geprüft werden. Dies geschieht entweder durch eine gewichtsanalytische Bestimmung oder durch Vergleichung mit einer anderen Massflüssigkeit von richtigem Titre, mit welcher gegenseitige titrimetrische Bestimmungen ausgeführt werden. So kann z. B. die Permanganatlösung durch die Oxalsäurelösung und umgekehrt diese durch jene berichtigt, beziehungsweise controlirt werden. Sind beide Flüssigkeiten richtig, so muss ein bestimmtes Volum der einen, genau dasselbe Volum der anderen sättigen. Sollte das nicht der Fall sein, so gibt die richtiggestellte Lösung das Mass für die fragliche.

Die Herstellung von Normallösungen aus flüssigen Körpern, z. B. aus Säuren, aus alkalischen Lösungen u. dgl. kann, vorausgesetzt, die gelöste Substanz ist sonst chemisch rein, derart geschehen, dass man zunächst ihren Gehalt durch Bestimmung des specifischen Gewichtes ermittelt. Aräometer dürfen hierzu nur dann verwendet werden, wenn sich damit das specifische Gewicht bis in die dritte Deci-

malstelle genau feststellen lässt, im anderen Falle muss die Bestimmung mit dem Piknometer (vergl. pag. 59) vorgenommen werden. Ist das specifische Gewicht bestimmt, so ermittelt man aus den betreffenden Tabellen (für die wichtigsten Substanzen sind sie der Pharmacopoe im Anhange beigegeben) den entsprechenden Gehalt und misst oder wägt jene Menge Flüssigkeit ab, welche die zur Herstellung eines Liters Probeflüssigkeit erforderliche Quantität enthält und füllt das Massgefäss bis zur Marke mit destillirtem Wasser voll. Genauer jedoch, weil weniger Fehlerquellen einschliessend, ist der Weg, in einer abgewogenen Menge des flüssigen Körpers die Menge des darin enthaltenen Reagens gewichtsanalytisch zu ermitteln, und darnach den Titre zu stellen.

Speciellere Angaben über die Herstellung von Probeflüssigkeiten und über Richtigstellung und Controle ihres Titres werden gelegentlich der Besprechung der häufiger vorkommenden massanalytischen Methoden gegeben.

Eignung chemischer Substanzen zu titrimetrischen Bestimmungen.

218. Zwei chemische Individuen sind zur gegenseitigen titrimetrischen Bestimmung nur dann verwendbar, wenn die unter leicht herstellbaren Versuchsbedingungen stattfindende Reaction glatt und rasch abläuft, der beim successiven Zusatz der einen Lösung zur anderen eintretende S ä t t i g u n g s p u n k t, von dem aus die weiter zugesetzte Lösung unverändert bleibt, mit genügender Schärfe erkennbar ist, und wenn das diesem Punkte entsprechende Gewichtsverhältniss der aufeinanderwirkenden Agentien einen constanten, nur von ihrer Natur abhängigen Werth besitzt, der unabhängig sein muss von der Geschwindigkeit, mit und von der Ordnung, in welcher die Lösungen zusammengegossen werden, weil nur dann der Effect eines localen Ueberschusses von der zugesetzten Lösung beim Durcheinandermischen des Ganzen wieder rückgängig gemacht wird.

Titreanalysen können selbstverständlich nur dann genaue Resultate geben, wenn sowohl in den beiden Lösungen als in dem damit erzeugten Gemische keine Körper enthalten sind oder entstehen, welche auf die Reaction oder auf das dabei entstandene Product verändernd wirken, und darf daher auch das Gewichtsverhältniss, in welchem die beiden Agentien aufeinander wirken, von den in der Praxis unvermeidlichen Schwankungen in der Temperatur des Gemisches und in der Qualität und relativen Quantität des Lösungsmittels und Alles dessen, was in demselben enthalten ist, nicht beeinflusst werden.

Markirung der Endreaction.

219. Die sichtbare Erscheinung, an welcher das Aufhören der Reaction, der Sättigungspunkt, erkennbar wird, markirt sich in den selteneren Fällen von selbst, indem sie mit dem plötzlichen Auftreten oder Verschwinden eines Niederschlages oder mit einer deutlichen Farbenwandlung zusammenfällt, was beides durch die aufeinanderwirkenden Lösungen selbst verursacht wird. So z. B. verschwindet die purpurrothe Lösung des Kaliumpermanganats bei Zusatz von Kleesäure oder einer anderen Sauerstoff bindenden Substanz in dem Momente, in welchem der sämmtliche disponible Sauerstoff des Permanganats verbraucht ist; stellt man aber den Versuch in umgekehrter Ordnung an, so tritt die rothe Färbung der Mischung in dem Momente ein, in welchem der geringste Ueberschuss des Permanganats in die Mischung gelangt.

Indicatoren.

Wo solche den Sättigungspunkt kennzeichnende Endreactionen nicht von selbst auftreten, kann man sie in manchen Fällen dadurch hervorrufen, dass man der zu prüfenden Lösung von vorneherein eine Substanz als I n d i c a t o r zusetzt, die mit der geringsten Spur von Titreflüssigkeit eine deutlich sichtbare Reaction gibt, während sie weder auf das Reactionsproduct noch auf Nebenbestandtheile der Lösung sichtbar einwirkt. Es wird daher an der Stelle, wo die Titreflüssigkeit in die Probelösung einfliesst, eine locale Reaction auftreten, aber beim Durcheinandermischen beider Flüssigkeiten wird diese scheinbare Endreaction so lange wieder rückgängig, als die Reaction zwischen beiden Lösungen noch nicht erschöpft ist, beim geringsten Ueberschusse aber der Titrelösung bleibend werden. So z. B. bietet die Neutralisation von Säuren durch Alkalien und umgekehrt keine den Sinnen wahrnehmbare

Erscheinung dar. Fügt man aber der einen Lösung eine Substanz zu, welche, wie z. B. Lackmustinctur durch Säuren roth, durch freies Alkali blau gefärbt erscheint, oder welche in sauren Lösungen farblos ist, dagegen von freien Alkalien gefärbt wird, z. B. Phenolphtalëin, so lässt sich der Stand und das Ende der Reaction an der Farbenwandlung erkennen. Silberlösung fällt Chlormetalle weiss, ist gleichzeitig neutrales Kaliumchromat vorhanden, mit welchem Silbersalze einen rothen Niederschlag erzeugen, so macht sich die Erscheinung geltend, dass die rothe Färbung von chromsaurem Silber erst dann bleibend auftritt, wenn alles Chlor an Silber gebunden ist, es kann daher neutrales Kaliumchlorat als Indicator für die Chlorbestimmung dienen, nur ist die Versuchsbedingung zu erfüllen, dass die Mischung keine freie Säure enthält, weil das Silberchromat in Säuren löslich ist, somit das Auftreten eines rothen Niederschlags verhindert wird.

Wenn die locale Reaction, welche der Indicator mit der Titreflüssigkeit eingeht, nicht rückgängig wird, so darf ein solches Mittel zur Erkennung der Endreaction der Probeflüssigkeit nicht sofort bei Beginn des Versuches zugesetzt werden, immerhin kann man dasselbe aber doch benützen, wenn nur überhaupt die von ihm hervorgerufene Reaction auch noch beim Arbeiten im kleinsten Massstabe deutlich wahrnehmbar ist. Man nimmt in solchem Falle nach jedesmaligem Zusatze einer Portion der Titreflüssigkeit, einen Tropfen des Flüssigkeitsgemisches auf eine passende Unterlage (Porzellanplättchen, Uhrglas) heraus und bringt ihn mit dem Indicator zusammen; solange letzterer die Endreaction nicht hervorruft, hat man weitere Zusätze der Titreflüssigkeit zu machen. Solche Tüpfelanalysen sind umständlicher und im Allgemeinen weniger genau als jene, in welchen die Endreaction in dem Flüssigkeitsgemische selbst zum Vorscheine kommt. Ein Theil der Substanz geht beim Probenehmen verloren, den man nicht in Rechnung bringen kann, und wenn ein Tropfen die Endreaction zeigt, so enthält jedenfalls das Flüssigkeitsgemisch schon einen Ueberschuss des zu messenden Körpers, der umsomehr beträgt, als man mehr Flüssigkeit hat. Tüpfelproben.

220. Eine besondere Art der Titreanalyse ist die durch die Restmethode. Dieselbe kommt vorzüglich dann in Anwendung, wenn die vollständige Umsetzung eines Körpers nur bei Gegenwart eines Ueberschusses des auf ihn wirkenden Reagens erfolgt, oder man sich derselben versichert halten kann. Es wird daher nicht der Körper selbst gemessen, sondern aus dem Reste eines anderen Körpers ermittelt, der in bestimmter Menge demselben zugesetzt und nicht ganz zur Herstellung der neuen Verbindung des zu messenden Körpers verwendet worden ist. Um z. B. die Menge von Manganhyperoxyd im Braunstein zu bestimmen, bringt man ein bestimmtes Gewicht desselben mit einer abgemessenen Menge Kleesäure in Berührung, und ermittelt den noch vorhandenen Rest derselben mittelst Chamaeleonlösung, um das Mass Kleesäure zu erfahren, welches zur Reduction des Mangansuperoxyds und somit auch zur Bestimmung desselben erforderlich war. Ebenso kann durch Auflösen von Metalloxyden oder Carbonaten in überschüssigen Säuren und Rücktitriren des Restes der noch vorhandenen freien Säure die Menge von Oxyden, beziehungsweise Carbonaten etc. ermittelt werden. Ueberhaupt gestattet die Restmethode, die Bestimmung einer grossen Anzahl von Körpern durch die Wechselwirkung zweier Körper, die immer dieselben bleiben, auszuführen. Restmethode.

221. Die Titrirmethoden werden nach der Natur der ihnen zu Grunde liegenden Reactionen unterschieden in Sättigungsanalysen, Acidimetrie und Alkalimetrie. Dahin gehört die allgemeine Methode zur directen Bestimmung der Hydrate aller sogenannten Säuren und der in Wasser löslichen Metallhydroxyde, und zur indirecten Bestimmung dieser Körper in gewissen anderen Verbindungsformen. Eintheilung der Tritrirmethoden.

Oxydations- und Reductionsanalysen, welche auf Reactionen begründet sind, bei denen von zwei in wässeriger Lösung aufeinanderwirkenden Körpern der eine eine Oxydation (oder einen Zuwachs von elektronegativen Elementen, Schwefel,

Chlor, Jod etc.), der andere eine entsprechende Umwandlung (Reduction) im entgegengesetzten Sinne erleidet.

Fällungsanalysen, d. h. Titreprocesse, bei welchen das zu messende Reagens dem zu bestimmenden gegenüber als Fällungsmittel in Anwendung kommt.

Alkalimetrie und Acidimetrie.

222. Unter dem Ausdrucke Alkalimetrie und Acidimetrie versteht man jenes massanalytische Verfahren, bei welchem entweder eine Base durch Säuren oder eine Säure durch Basen neutralisirt wird. Die Menge an Säure oder Base, welche erforderlich ist, um die Sättigung hervorzubringen, gibt den Massstab zur Gewichtsbestimmung des gesuchten Körpers. Die Vollendung der Neutralisation wird nach dem Farbenwechsel beurtheilt, welche Farbstoffe durch Säuren oder Alkalien erfahren.

Indicatoren für die Alkalimetrie.

Als Indicator wird am allgemeinsten Lackmuslösung (vergl. Bd. III, pag. 220) verwendet. Da jedoch die alkalimetrische Bestimmung bei gleichzeitiger Anwesenheit kohlensaurer Alkalien, welche beim Freiwerden der Kohlensäure eine Farbenänderung in Violett bewirken, an Schärfe einbüsst und überhaupt die Endreaction durch Lackmus nur dann bestimmt angezeigt wird, wenn sogenannte starke Säuren in Reaction treten und Salze gebildet werden, welche durch Wasser keine erkennbare Umsetzung erleiden, so ist es vielfach als Bedürfniss empfunden worden, neben der Lackmustinctur auch noch Indicatoren zu haben, die in den Fällen benützt werden können, in welchen der Lackmusfarbstoff sich als weniger empfindlich oder als unzulänglich darstellt. Als Ersatzmittel sind im Laufe der letzten beiden Decennien zahllose Farbstoffe, unter welchen die aus Theerbestandtheilen gewonnenen ein namhaftes Contingent liefern, in Vorschlag gebracht und angewendet worden. Hier mögen nur jene Erwähnung finden, die wirklich beachtenswerth sind. R. T. Thomson ist bei seinen vergleichenden Versuchen über die Verwendbarkeit und Vorzüge einer grösseren Anzahl von Indicatoren zu dem Ergebnisse gelangt, dass man mit Methylorange, Phenolphtalëin und Lackmus unter Zuhilfenahme von Lackmoid und Curcuma vollkommen ausreichen und in vielen Fällen durch Combination der Indicatoren Aufgaben lösen könne, welche man früher mit der Massanalyse nicht zu lösen vermochte. Von den vorerwähnten Indicatoren werden bei gegenseitiger Neutralisation starker Säuren und starker Basen alle gleiche Resultate geben. Differenzen zeigen sich namentlich bei der Neutralisation schwacher Säuren, und in dieser Beziehung ist im Allgemeinen hervorzuheben, dass Methylorange und Lackmoid überwiegend durch alkalische Substanzen, Phenolphtalëin und Curcuma überwiegend durch Säuren, Lackmus gleichfalls durch letztere, jedoch schwächer beeinflusst werden. Mit Phenolphtalëin wird der Endpunkt der Reaction angezeigt, wenn bei der Schwefelsäure, unterschwefligen Säure, schwefligen Säure, Phosphorsäure, Arsensäure, Chromsäure, Kleesäure, Bernsteinsäure und Weinsäure zwei, bei der Citronsäure drei Atome Wasserstoff im Molecüle durch Natrium ersetzt sind. Durch Methylorange wird nur bei Schwefelsäure und unterschwefliger Säure, durch Lackmus neben diesen noch bei Oxalsäure, Bernsteinsäure und Weinsäure, die zweibasische Eigenschaft angezeigt, während schweflige Säure, Phosphorsäure, Arsensäure und Chromsäure mit Methylorange die Endreaction schon anzeigen, wenn ein Atom Wasserstoff durch Natrium im Molecül ersetzt wurde. Mit Lackmus lässt sich bei diesen Säuren der Endpunkt nicht genau erkennen.

Phenolphtalëin.

Das Phenolphtalëin (vergl. Bd. III, pag. 225) ist eine sehr schwache Säure; ätzende und kohlensaure Alkalien lösen es mit Leichtigkeit; die Lösung ist in concentrirten Schichten roth, in verdünnten violett-durchsichtig; im Wasser ist dasselbe beim Erhitzen sehr wenig löslich; die Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten. Die alkalische Lösung wird durch überschüssiges Kali oder Natron beim Stehen entfärbt, Erwärmen oder Zusatz von Säuren stellt die Färbung wieder her. Nach Vorschrift der Pharmacopoe ist eine alkoholische Lösung im Verhältnisse von 1 : 100 zu

bereiten; Thomson wendet eine Lösung von 1 : 2000 an. Das Phenolphtalëin in Substanz ist ein körniges, farbloses oder gelbliches Krystallpulver und gibt im reinen Zustande eine farblose Lösung. Häufig haften demselben Nebenproducte an, wodurch die Schärfe der Reaction beeinträchtiget werden kann. Zur vollständigen Reinigung wird dasselbe mit der halben Menge Thierkohle in der sechsfachen Menge absoluten Alkohols $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht, vom Filtrate zwei Drittel des Lösungsmittels abdestillirt; dem Reste setzt man Wasser bis zur milchigen Trübung zu. Es setzen sich mit Harztröpfchen verunreinigte Phtalëinkrystalle ab. Man entfernt sie, indem man die alkoholische Lösung mit der achtfachen Menge Wasser vermischt, kräftig durchschüttelt und dann schnell colirt. Die abgegossene Flüssigkeit erwärmt man im Wasserbade, wobei die milchige Trübung unter Abscheidung eines weissen Krystallpulvers verschwindet.

Vom Phenolphtalëin verwendet man für 100 Cubikcentimeter Flüssigkeit, mit welcher die Probe vorzunehmen ist, etwa 0·1 Cubikcentimeter.

Das Phenolphtalëin geht durch die geringste Spur von Alkali in Roth über und wird durch die geringste Spur freier Säure, selbst Kohlensäure, entfärbt. Die einfach-, nicht aber die doppeltkohlensauren Salze, bewirken eine Rothfärbung. Indess wird die Endreaction bei dem Punkte, wo alles Monocarbonat in Bicarbonat verwandelt ist, umsoweniger scharf, je mehr im Ganzen Carbonat vorhanden ist, weshalb auch dieser Indicator nicht geeignet ist, neben viel kohlensaurem Alkali kleine Mengen Aetzalkali zu bestimmen. Ammoniaksalze verhalten sich zu Phenolphtalëin wie schwache Säuren; es macht sich daher bei Titrirung von freien alkalischen Basen oder Säuren ihre Gegenwart geltend, indem sie einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Empfindlichkeit des Umschlages der Färbung üben. Lackmus zeigt einen ebenso scharfen Endpunkt, wie wenn diese Salze nicht zugegen sind. Gegen die gewöhnlich phosphorsauren Alkalien (Na_2HPO_4) verhält sich das Phenolphtalëin alkalisch, es zeigt aber einen deutlichen Endpunkt beim Uebergange des ganz gesättigten Phosphates in das einfachsaure, und zwar tritt der Umschlag der Farbe in der Kälte bei diesem Punkte genauer als in der Wärme ein. Zur Titrirung von Oxalsäure, Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Citronsäure, ist das Phenolphtalëin der beste Indicator, indem der Endpunkt am schärfsten zu erkennen ist.

Durch Alkali schwach geröthete Phenolphtalëinlösung wird durch eine Anzahl gegen Lackmus schwach oder kaum merklich saurer Körper, so von arseniger Säure, Borsäure, doppeltchromsaurem Kalium, selbst durch Arabinsäure (arabisches Gummi), entfärbt, desgleichen durch die Salze der Schwermetalle Eisen, Zink, Kupfer etc., welche gegen Lackmus sauer reagiren. Die Alkaloide wirken, Coniin und etwa Nikotin ausgenommen, auf Phenolphtalëin nicht, weder in wässeriger noch in alkoholischer Lösung.

Phenolphtalëinpapier ist als Indicator minder verwendbar.

Methylorange (Dimethylamidoazobenzolsulfosäure) dient vorzüglich als Indicator für alkalimetrische Untersuchungen unter Benützung von mineralischen Normalsäuren, indem es auch bei Gegenwart von Kohlensäure in der Kälte einen scharfen Endpunkt gibt. Die gelbe Lösung wird durch Alkalien nicht verändert, durch freie Säuren aber geht die Farbe durch Zwiebelroth in Nelkenroth über. Die Indicatorlösung stellt man gewöhnlich derart dar, dass 1 Gramm Methylorange in 1 Liter Wasser enthalten ist. Der zu titrirenden Flüssigkeit setzt man für 100 Cubikcentimeter etwa 5 Tropfen dieser Lösung zu. Thomson's Indicatorlösung enthält 0·15 Gramm in 1 Liter. 0·5 Cubikcentimeter derselben, 100 Cubikcentimetern destillirtem Wasser zugesetzt, verbrauchten 0·5 Cubikcentimeter Zehntelnormalsäure, um von gelb in roth überzugehen. Oxalsäure eignet sich bei Benützung dieses Indicators nicht zur Titrirung von Alkalien. Als Endpunkt ist der Moment anzunehmen, in dem eben ein entschiedener Farbenumschlag eintritt. Die Bestimmung des freien Ammoniaks lässt sich mit Methylorange ebenso wie mit Lackmus mit befriedigender Schärfe durchführen. Ganz vorzüglich verwendbar ist dieser Indicator bei der Titrirung von Alkalicarbonaten, Methylorange.

desgleichen von Calcium- und Baryumhydroxyd neben den kohlensauren Salzen dieser Basen, sowie der Carbonate selbst, und zwar schon in der Kälte, wenn man Normalsäure bis zur bleibend sauren Reaction zusetzt, während mit Lackmus die Gesammtbestimmung dieser Basen nur unter Auskochen der freien Kohlensäure genau wird. Der Einfluss von den bei der Titrirung gebildeten Sulfaten, Nitraten und Chloriden auf die Endreaction ist bei Methylorange ein geringer. Zur Entwicklung der dunkelrothen Farbe braucht Methylorange bei Gegenwart von destillirtem Wasser nur 0·05 Cubikcentimeter Normalschwefelsäure, während bei Anwesenheit der genannten Salze etwa 0·2 Cubikcentimeter dazu nöthig sind, jedoch ist der deutliche Farbenumschlag, bis zu dem die Normallösung zuzusetzen ist, auch schon bei 0·05 Cubikcentimeter zu bemerken. Die Titrirung von Schwefelalkalien gibt mit Methylorange schon in der Kälte scharfe Resultate; bei jener von Alkaliphosphaten erfolgt der Farbenumschlag, wenn eben das zweifachsaure orthophosphorsaure Salz gebildet ist, und nur bei Anwendung von Methylorange ist dieser Moment scharf erkennbar. Aus demselben Grunde ist bei Bestimmung des Natrons im Borax, sowie des Kalks, der Magnesia, des Kali und des Ammoniaks in Boraten, Methylorange der beste Indicator, auf welchem freie Borsäure keinerlei saure Reaction übt; dasselbe Verhalten zeigt arsenige Säure und Blausäure, sowie Alaun, Zink und Eisenvitriol, in welchen Spuren freier Säuren durch Rothfärbung angezeigt werden.

Nochmal sei erinnert, dass es nicht zweckmässig ist, mit dem Zusatze der Normalsäure so weit zu gehen, bis eine dunkelnelkenrothe Färbung eintritt, sondern dass ein entschiedener Farbenumschlag als Endreaction anzusehen ist.

Lackmoid. Lackmoid steht in seiner Eigenschaft als Indicator dem Methylorange nahe, durch das Auftreten der blauen Färbung in alkalischen und der rothen in sauren Flüssigkeiten zeigt es äussere Aehnlichkeit mit Lackmus. Dasselbe wird dargestellt, indem man 100 Theile Resorcin, 5 Theile Natriumnitrit und 5 Theile Wasser in einem Siedekolben allmälig bis 110° C. in einem Oelbade erhitzt. Die anfänglich gefärbte Masse wird bedeutend dunkler, und wenn die Temperatur 110° erreicht hat, tritt eine so lebhafte Reaction ein, dass es angezeigt ist, vorerst die Flamme zu entfernen. Während die Einwirkung ruhiger wird, geht die Färbung rasch in himbeerroth über; man erhitzt nun wieder, jedoch mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 115—120° steigt. Sehr bald tritt Ammoniakentwicklung auf, die Schmelze erscheint vorübergehend rothviolett, blauviolett, endlich blau gefärbt; hat die Ammoniakentwicklung ihr Ende erreicht, so verdünnt man mit Wasser und setzt Salzsäure zu. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene Niederschlag auf einem Saugfilter gesammelt und mit wenig reinem Wasser gewaschen. Der bei 100° getrocknete Farbstoff wird in absolutem Alkohol gelöst; man lässt die Lösung in einer ammoniakfreien Atmosphäre, am besten über concentrirte Schwefelsäure, im Exsiccator verdunsten. Man erhält den Farbstoff in rothbraunen glänzenden Blättchen, der sich leicht in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, weniger gut in Aether und reinem Wasser löst. Die Lösungen haben die Färbung des Himbeersaftes und vieler Rothweine. Die geringste Spur von Alkali genügt, um sofort Blaufärbung der Lösung zu veranlassen. Die Herstellung der Indicatorlösung geschieht durch Auflösen von 1·5 Grammen Lackmoid in 1 Liter Alkohol. 0·5 Cubikcentimeter dieser Lösung in 100 Cubikcentimeter destillirtem Wasser fordern 0·1 Cubikcentimeter der Zehntelnormalsäure oder Alkalilösung, um den Farbenübergang herzustellen.

Mit diesem Indicator lässt sich auch ein blaues und rothes Lackmoidpapier bereiten, das sich dadurch auszeichnet, dass der Farbstoff fest auf dem Papiere haftet, sich aus demselben nicht auswaschen lässt, was namentlich bei der Titrirung stark gefärbter Flüssigkeiten von Werth ist.

Das Lackmoid ist gegen doppeltkohlensaure alkalische Erden empfindlicher, als alle anderen Indicatoren; dieselben reagiren in minimalen Mengen auf Lackmoid alkalisch, weshalb es sich sehr gut zur Härtebestimmung des Wassers (nach Hehner's Methode) eignet. Die normalen Sulfite reagiren gegen Lackmoid stark alkalisch, die

sauren dagegen neutral. Bei ihrer Titrirung mit Normalschwefelsäure lässt sich insbesondere mit Lackmoidpapier der Endpunkt scharf erkennen. Die Färbung muss man im eingetauchten Papier beobachten. Dasselbe ist gegenüber Phosphaten, Arseniaten und Boraten der Fall. Die Neutralität zeigt dieser Indicator, dem Methylorange entsprechend, bei dem zweifachsauren Phosphat und Arseniat an. Das Lackmoidpapier zeigt den Endpunkt der Reaction bei Boraten am schärfsten an. Neutrales chromsaures Alkali reagirt gegen Lackmoid stark alkalisch; die sauren Chromate dagegen neutral; man kann daher mit Lackmoidpapier (das vor Beurtheilung der Färbung abzuwaschen ist) sowohl die Beimischung neutralen Chromats als freier Chromsäure in den Bichromaten sehr leicht erkennen, wozu es bisher an einfachen Mitteln fehlte. Die Sulfate, Chloride der Schwermetalle reagiren gegen Lackmoid neutral.

Bei Gegenwart von Alkohol zeigt bekanntlich Lackmuspapier eine geringere Empfindlichkeit gegen Säuren wie in rein wässeriger Lösung, ebenso verhält sich Methylorange und noch mehr Lackmoid, das sogar in reinem Alkohol eine schwach alkalische Reaction gibt. Phenolphtalëin zeigt gleiche Empfindlichkeit in wässeriger wie in weingeistiger Lösung.

Curcuma.

Curcumapapier ist ein empfindliches Reagens zur Auffindung freier Alkalien und alkalischer Erden, sowie zur Entdeckung der Borsäure. (Vergl. Bd. III, pag. 222.) Zur Titrirung freier Fettsäuren, respective zur Ermittlung der Verseifungszahl von Oelen, eignet sich dasselbe nicht, weil auch die Seifen alkalisch gegen Curcuma reagiren, überdies die Reaction nicht ganz scharf ist, also das Phenolphtalëin hiebei nicht zu ersetzen vermag.

Cochenillelösung ist, seitdem Methylorange und Lackmoidpapier so leicht beschaffbar sind, zu den entbehrlichen Indicatoren zu rechnen.

Ueber die Leistungsfähigkeit des Congoroths liegen widersprechende Erfahrungen vor, weshalb von der Besprechung dieses Indicators derzeit noch Umgang genommen werden darf.

Normalsäuren.

223. Zu alkalimetrischen Bestimmungen werden als Normalsäuren angewendet: Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure. Als allgemeines Erforderniss muss von einer Normalsäure verlangt werden, dass sie mit den zu bestimmenden Basen vollkommen neutrale, beständige und lösliche Salze bilde. Sättigungen, die zugleich Fällungen sind, verlaufen nicht immer streng titrimetrisch. Hieraus folgt, dass nur die Salzsäure und die Salpetersäure allgemein als alkalimetrisches Mass verwendbar, Schwefelsäure und Oxalsäure aber nur zur Bestimmung der Alkalien, weniger zu jenen der alkalischen Erden, mit welchen sie schwer lösliche oder unlösliche Salze bilden, geeignet sind. Bei der Wahl der Säuren sind aber noch andere Rücksichten entscheidend. Die Säure, welche als Material zur Herstellung der Normalsäure dient, muss, abgesehen von ihrer chemisch reinen Beschaffenheit, in ihrer Wirkung auf die Sättigung der Base beschränkt bleiben und darf daher keine Nebenreactionen eingehen, z. B. nicht oxydirend wirken, sei es auf in der Flüssigkeit vorhandene Substanzen oder auf den Indicator; auch soll ihr Gehalt nicht blos acidimetrisch, sondern auch nach anderer, leicht ausführbarer Methode zuverlässig bestimmbar sein. In allen diesen Beziehungen steht die Salpetersäure den anderen Säuren nach. Sonach bleiben als Normalsäuren nur zu beachten: die Kleesäure, die Schwefelsäure und die Salzsäure.

Normalkleesäure.

224. Die Kleesäure (vgl. Bd. III, pag. 212 und pag. 229) wird nach der Pharmacopoe als alkalimetrische Substanz und als Controlmass für die Titrestellung des übermangansauren Kaliums verwendet. In ihrem Sättigungsvermögen steht sie der Schwefelsäure gleich, bindet die Basen vollständig und ist auch gegen Indicatoren, insbesondere gegen Phenolphtalëin, sehr empfindlich. Da sie in heissen und kochenden Flüssigkeiten nicht flüchtig ist, kann die Titrirung kohlensaurer Alkalien durch Auskochen der Kohlensäure mit voller Schärfe vorgenommen werden. Die Normallösung ist, vor Licht bewahrt, titrefest. Die Titrestellung lässt sich sicher vornehmen und nach verschiedener Richtung, gewichtsanalytisch sowohl als volumetrisch, controliren. Ihre Reindarstellung unterliegt keinen Schwierigkeiten. Man bewirkt sie

durch Behandeln der käuflichen Säure in lauwarmem, destillirtem Wasser mit der Vorsicht, dass man einen Theil der Säure ungelöst lässt, wodurch die etwa beigemengten Oxalate des Kali und Kalks nicht in Lösung kommen. Die filtrirte Flüssigkeit bringt man zum Krystallisiren, entfernt jedoch die erst gebildeten Krystalle, welche fremde Salze enthalten, durch Abgiessen von der Mutterlauge, die durch Abdunsten und Erkalten zur neuerlichen Krystallisation gebracht wird. Die so gewonnenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt, bis sie den, pag. 213, Bd. III, gestellten Forderungen genügen. Die Krystalle der Kleesäure enthalten zwei Molecüle Wasser und unterliegen nur an trockener warmer Luft der Verwitterung. Zur Titrestellung sollten nicht bereits längere Zeit aufbewahrte Krystalle verwendet werden. Um die Sporen von Schimmelpilzen unwirksam zu machen und die Haltbarkeit der Lösung zu sichern, ist bei Darstellung der Normalsäure ausgekochtes destillirtes Wasser zu verwenden.

Die Herstellung der Titrelösung erfordert eine sorgfältigst vorgenommene Abwägung der Kleesäure und verlustfreie Lösung im Literkolben. Die Einstellung bis zur Marke ist bei der Temperatur vorzunehmen, bei welcher auch die Bestimmungen und die Controlproben ausgeführt werden. Um die Fehler der Burette zu corrigiren, ist zur Controlprobe dieselbe Burette zu benützen, die bei den Analysen verwendet wird.

Die Richtigstellung der Normalkleesäure ist nach Vorschrift der Pharmacopoe mittelst der Normalchamäleonlösung zu prüfen. Man verfährt dabei folgenderart. Man misst mit einer 25 oder 50 Cubikcentimeter fassenden Pipette, die ihrem Volumen nach mit dem der Burette genau übereinstimmt, die zu prüfende Säure genau ab, lässt sie in ein sorgfältig gereinigtes Kölbchen fliessen, fügt 2 bis 5 Cubikcentimeter concentrirte Schwefelsäure zu, erwärmt im Wasserbade, und wenn die Temperatur bis 60^0 erreicht hat, setzt man aus der Burette die Chamäleonlösung anfangs im Strahle, sobald man aber der abgemessenen Oxalsäuremenge näher gekommen ist, tropfenweise zu, schwenkt das Kölbchen und beachtet, ob die durch das Chamäleon bewirkte Färbung neben der allfälligen Ausscheidung braunen Mangansuperoxydes rasch verschwindet (die langsamere Zersetzung des letzteren wird durch ungenügende Menge freier Schwefelsäure verursacht und ist zu vermeiden, weil die Wahrnehmung der Endreaction gestört wird), um darnach zu ermessen, ob noch weiterer Zusatz von Chamäleonlösung erforderlich ist. Der Endpunkt der Reaction ist erreicht, wenn nach dem Umschwenken des Kölbchens eine blass rosa-rothe Färbung nach Verlauf von etwa fünf Minuten noch beständig bleibt, dieselbe aber auf Zusatz eines Tropfens Kleesäure sofort wieder verschwindet.

Normalsalzsäure. 225. Die Normalsalzsäure muss im Liter 36·370 Gramm Chlorwasserstoff enthalten. Zu ihrer Darstellung kann die officinelle concentrirte Chlorwasserstoffsäure, deren specifisches Gewicht 1·12 ist und die 23·86 Procent Chlorwasserstoff enthält, verwendet werden, indem man 136·1 Cubikcentimeter derselben im Literkolben bis zur Marke mit destillirtem Wasser verdünnt. ($\frac{100}{1 \cdot 12} : 23 \cdot 86 = x : 36 \cdot 37 = 136 \cdot 09$ Cubikcentimeter). Die Richtigstellung des Titres kann gewichtsanalytisch durch salpetersaure Silberlösung controlirt werden, indem man 10 Cubikcentimeter der Normalsäure mit etwa der fünffachen Wassermenge verdünnt, bis nahe zum Sieden erwärmt und die Silberlösung so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit nicht weiter getrübt wird, vielmehr durch Ausscheidung des Chlorsilbers klar erscheint. Das auf einem Filter gesammelte und vollständig ausgewaschene Chlorsilber wird nach dem Trocknen vom Filter in ein Porzellantiegelchen gebracht, bis zum Schmelzen erhitzt und nach dem Erkalten sammt dem veraschten Filterrückstande, der zuvor mit einem Tropfen Salpetersäure und dann mit eben soviel Salzsäure durchfeuchtet und dann wieder scharf getrocknet wurde, gewogen. Aus dem Gewichte des Chlorsilbers berechnet man die in demselben enthaltene Menge Chlor, beziehungsweise Chlorwasserstoffsäure. 143·03 AgCl = 36·37 Cl. Selbstverständlich muss die zur

Herstellung der Normallösung benützte Chlorwasserstoffsäure von Chloriden frei sein, daher beim Verdampfen sich vollständig verflüchtigen und überhaupt den Anforderungen der Pharmacopoe entsprechen.

226. Die Normalschwefelsäure muss im Liter 48·91 Gramme Schwefelsäurehydrat enthalten, damit ihr Wirkungswerth einem Wasserstoffatome, im Gramm ausgedrückt, entspricht. Die Herstellung der Normallösung geschieht ganz analog wie bei der Normalsalzsäure. Man kann hiezu die concentrirte oder die verdünnte officinelle Säure verwenden, wobei jedoch zu beachten ist, dass die Titrestellung nach dem specifischen Gewichte bei dieser Säure nur eine ungefähre sein kann, weil bei der concentrirten Säure der Abmessungsfehler sich schon bemerkbar macht und auch der Gehalt an Säurehydrat ein schwankender ist. Man wird daher bei Darstellung der Normalschwefelsäure derart vorgehen, dass man eine etwas grössere Menge Säure, als nach dem specifischen Gewichte berechnet wurde, abwägt oder abmisst (also von der concentrirten Schwefelsäure etwa 28·5 statt 27·7 Cubikcentimeter und von der verdünnten 264 statt 262·1 Cubikcentimeter), dieselbe in einen Literkolben, der bereits zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllt ist, fliessen lässt und nach dem Erkalten bis zur Marke Wasser zusetzt. Die Richtigstellung des Titres wird hierauf derart ausgeführt, dass man den wirklichen Säuregehalt in 10 Cubikcentimeter der Lösung entweder gewichtsanalytisch durch Fällung mittelst Chlorbaryum bestimmt und nach dem Ergebnisse der Analyse in dem durch Rechnung sich ergebenden Verhältnisse mit Wasser verdünnt, oder den Säuregehalt mit Normalkali ermittelt und darnach die erforderliche Verdünnung vornimmt. Wären z. B. aus 10 Cubikcentimetern der Lösung 1·186 Gramme schwefelsaures Baryum erhalten worden, so würden in denselben 0·4986 Gramme Schwefelsäurehydrat enthalten sein (1·186 : x = 232·68 : 97·82 = 0·4986), wogegen bei richtiger Titrestellung 0·4891 Gramme vorhanden sein müssten. Somit enthält jedes Cubikcentimeter der Lösung um 0·00095 Gramme mehr Schwefelsäurehydrat, als bei richtiger Titrestellung vorhanden sein sollten. Für je 100 Cubikcentimeter der Lösung ergeben sich 0·095 Gramme überschüssige Schwefelsäure, mit welcher 1·94 Cubikcentimeter Normalsäure erhalten werden können, sonach je 100 Cubikcentimeter der Lösung 1·94 Cubikcentimeter Wasser zuzusetzen ist, um den richtigen Titre zu erhalten. Normal-schwefelsäure.

Wären bei der volumetrischen Probe zur Neutralisirung von 10 Cubikcentimeter der schwefelsauren Lösung 10·2 Cubikcentimeter Normalalkali verbraucht worden, so ergäbe sich darnach der Gehalt an Schwefelsäurehydrat zu 0·498882 Grammen, sonach für jedes Cubikcentimeter ein Ueberschuss von 0·0009982 Gramm Schwefelsäure, wornach für je 100 Cubikcentimeter sich 2 Cubikcentimeter Normalsäure ergeben, somit je 100 Cubikcentimeter durch Zusatz von Wasser auf 102 Cubikcentimeter zu verdünnen sein würden.

227. Zu acidimetrischen Bestimmungen werden Normallösungen von Alkalihydroxyden, Ammoniak, kohlensaurem Natrium, Barythydrat etc. benützt. Die Pharmacopoe hat als acidimetrisches Mittel das Natriumhydroxyd vorgeschrieben. Vielseitig wird Kaliumhydroxyd vorgezogen, weil dasselbe Glas weniger angreift. Beide sind schwer, völlig frei von Kohlensäure herzustellen und zu erhalten, weshalb das Ammoniak als passendere Probeflüssigkeit empfohlen wird. Gegen Letzteres ist einzuwenden, dass es, abgesehen von der Flüssigkeit, nur mit starken Säuren verbunden gegen Indicatoren indifferent sich verhält und deshalb bei Titrirung schwächerer Säuren Normalammoniak minder genaue Resultate gibt. Acidimetrie.

228. Bei Bestimmung des Titres der Normalsäuren durch einen besonderen Versuch — Urprüfung — geht man in der Regel vom Natriumcarbonat aus, welches aus dem Bicarbonat leicht ganz rein und wasserfrei darstellbar ist, und seiner Luftbeständigkeit wegen eine genaue Abwägung ermöglicht. Man ermittelt, wie viel Cubikcentimeter der zu prüfenden Säure gebraucht werden, um eine beliebig abgewogene Menge Natriumcarbonat zu neutralisiren. Die Gewichtsmenge Natriumcarbonat, die mit einem Säurehydroxyd in Reaction tritt, ist 52·92 Gewichtstheile, Feststellung des Titres durch Urprüfung.

diese sind äquivalent 36·37 HCl. 48·91 H_2SO_4, 62·85 $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ etc. Handelt es sich also z. B. um die Urprüfung der eben verzeichneten Normalsäuren, so müssten 1000 Cubikcentimeter derselben, wenn ihr Titre richtig ist, 52·920 Gramm Natriumcarbonat sättigen. Wäre 0·650 Gramm Natriumcarbonat für eine solche Urprüfung abgewogen worden, so müssten zur Neutralisation dieser Menge, falls die Lösung normal ist, 12·28 Cubikcentimeter von jeder Säure verbraucht worden sein, (52.920 : 1000 Cubikcentimeter = 0·650 : x Cubikcentimeter = 12·28). Wurde weniger, z. B. nur 10 Cubikcentimeter, verbraucht, so ist ihr Wirkungswerth gleich dem von 12·28 Cubikcentimeter der richtigen Normalsäure und sind demnach zu 10 Cubikcentimter der geprüften Säure 2·28 Cubikcentimeter Wasser zuzusetzen, um den richtigen Titre herzustellen.

Bei Ausführung dieser Proben mit Natriumcarbonat muss, wenn nicht Methylorange oder rothes Lackmoidpapier, welches selbst bei Anwesenheit freier Kohlensäure die letzten Spuren Alkali anzeigt, als Indicator benützt werden, noch vor dem Erreichen des Neutralitätspunktes die Kohlensäure aus der Lösung durch Auskochen entfernt werden, zugleich empfiehlt es sich, einen Säureüberschuss zuzusetzen und diesen dann nach Entfernung der Kohlensäure mit Normalalkali zurückzutitriren. Bei Benützung von Normaloxalsäure darf als Indicator nur Lackmus oder Phenolphtalëin benützt werden.

Normalnatron. 229. Die Normalnatronlösung (vgl. Bd. III, pag. 227) muss in Cubikcentimeter 0·040, in der ein Zehntel Normallösung 0·004 Gramm NaOH (strenger genommen 39·955 Gramm in Liter) enthalten. Wägt man 0·400 Gramm Natriumhydroxyd ab, so sind zur Neutralisation dieser Menge, chemische Reinheit vorausgesetzt, 0·6285 Gramm Oxalsäure erforderlich, die in 10 Cubikcentimeter der Normal- und in 100 Cubikcentimeter der Zehntelnormaloxalsäure enthalten sind. Sonach entspricht jedem verbrauchten Cubikcentimeter der Normaloxalsäure 10 und der Zehntelnormalsäure 1 Procent reines Natriumhydroxyd. Die richtige Titrestellung der Normalnatronlösungen ist mittelst einer auf ihren richtigen Titre geprüften Normalsäure vorzunehmen.

Die Normalkalilauge muss im Liter 55·99 Gramme Kaliumhydroxyd enthalten. Bei Verwendung von Ammoniak als acidimetrische Substanz lässt sich ein Normalammoniak (0·017 NH_3 Gramm im Cubikcentimeter) von gleichbleibendem Titre nicht darstellen, weil concentrirte Ammoniakflüssigkeiten fortwährend Ammoniak abdunsten. Man verwendet daher eine ganz verdünnte Ammoniakflüssigkeit, wie man sie durch Vermischen der officinellen Ammoniakflüssigkeit mit dem acht- bis neunfachen Volum Wasser erhält, und stellt ihr Verhältniss zwischen der Normalsäure durch einen besonderen Versuch fest. Eine Ammoniaklösung vom specifischen Gewichte 0·9932 (1·6 Procent NH_3) ändert, in einer gut verschlossenen Flasche bewahrt, kaum ihren Titre. Selbstverständlich dürfen nur Flüssigkeiten von gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak titrirt werden. Als Indicator ist Lackmus oder Lackmoid und Methylorange zu benützen. Phenolphtalëin ist ungeeignet, der Bestimmungsfehler würde bis 3 Procent zu wenig betragen.

Barytwasser wird zumeist auf empirischem Titre gestellt, es dient insbesondere zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft, im Wasser etc. auf massanalytischem Wege. Zu dem Ende löst man etwa 25 Gramme krystallisirtes Baryumhydroxyd in ausgekochtem, destillirtem Wasser verdünnt zum Liter. Die Lösung muss sowohl während der Aufbewahrung als bei dem Gebrauche vor der Aufnahme von Kohlensäure bewahrt und ihr Wirkungswerth bei jedesmaligem Gebrauche durch einen besonderen Versuch ermittelt werden.

Oxydations- und Reductionsanalysen.

230. Titrirprocesse, bei welchen von zwei in Lösung zusammentreffenden Körpern der eine in Folge von Sauerstoffbindung, der andere durch Sauerstoffabgabe eine Umwandlung erleidet, bezeichnet man als Oxydations- oder Reductionsanalysen,

je nachdem der zu untersuchende Körper durch die Probelösung oxydirt oder reducirt wird. Aus der erforderlichen Menge der Probeflüssigkeit berechnet man die Quantität des damit in Reaction getretenen Körpers. Angewendet kann dieses Verfahren selbstverständlich nur dann werden, wenn nebst dem zu untersuchenden Körper keine andere Sauerstoff bindende oder abgebende Substanz vorhanden ist. Als Oxydationsmittel sind Lösungen von Kaliumpermanganat (Chamaeleon), Jod, Chlor und unterchlorigsaure Alkalien, Chromsäure u. dgl. empfohlen. Als Reductionsmittel sind vor Allem unterschwefligsaures Natrium, arsenige Säure etc. in Verwendung. Nach den zwei hauptsächlich angewandten Oxydationsmitteln unterscheidet man die Oxydimetrie und die Jodometrie. Der Unterschied beider Methoden liegt darin, dass man durch die Oxydimetrie die Menge des vom Kaliumpermanganat an den zu untersuchenden Körper abgegebenen Sauerstoffs, durch die Jodometrie aber die Menge des durch den Körper gebundenen oder freigemachten Jods ermittelt und darnach indirect die Quantität der zu prüfenden Substanz durch Rechnung findet.

Die Endreaction wird bei der Oxydimetrie unter Anwendung des Kaliumpermanganats an dem Auftreten der rothvioletten Färbung angezeigt, welche diesem Reagens eigen und bei millionfacher Verdünnung in einigermassen erheblichen Flüssigkeitsschichten noch bemerkbar ist. Die Vollendung der Reaction bei der Jodometrie wird dadurch erkennbar, dass die mit Stärke versetzte Flüssigkeit durch den ersten Tropfen überschüssiger Jodlösung in Folge Bildung von Jodstärke blaugefärbt wird.

231. Oxydimetrie. Die Anwendung des Kaliumpermanganats in der Massanalyse stützt sich darauf, dass die Uebermangansäure an leicht oxydirbare Körper Sauerstoff abgibt und in farbloses Manganoxydulsalz übergeht. ($Mn_2O_7 + 2 H_2SO_4 + R = 2 MnSO_4 + 2 H_2O + SO + R$, wo R den Formelwerth des zu oxydirenden Körpers bedeutet.) Damit die Reaction titrimetrisch brauchbar verlaufe, muss dieselbe bei nicht zu hoher Temperatur, bei Gegenwart von viel Wasser und von einem grösseren Ueberschusse freier Säure eingeleitet und zu Ende geführt werden. In concentrirteren Lösungen und bei höheren Temperaturen wird die Uebermangansäure schon von reinen Säuren unter Sauerstoffentwicklung zersetzt; fehlt es an freier Säure, so kann es vorkommen, dass das stets als Zwischenproduct auftretende Manganhydroxyd in rothbraunen Wolken ausgeschieden und ausser Reaction gesetzt wird. Einmal gefällt, ist es nur bei Gegenwart von viel Reductionsmittel und auch dann nur schwierig durch nachträglichen Säurezusatz in Lösung zu bringen.

Oxydimetrie mittelst übermangansaurem Kalium.

Als freie Säure setzt man den zu prüfenden Lösungen zweckmässig verdünnte Schwefelsäure zu, welche auf das Permanganat nicht verändernd wirkt; die Benützung von Salzsäure ist nur bei sehr verdünnten Lösungen und niederer Temperatur ohne erhebliche Beeinträchtigung des Resultates zulässig, weshalb man besser thut, dieselbe zu vermeiden. Auch Salpetersäure ist weniger geeignet, weil sie einerseits durch einen, wenn auch noch so kleinen, Gehalt an salpetriger Säure auf Chamaeleon reducirend, anderseits selbst auf Körper oxydirend wirkt und dadurch Unrichtigkeiten der Bestimmung veranlasst.

Die Körper, welche durch Kaliumpermanganat sich bestimmen lassen, sind insbesondere, nebst vielen organischen Substanzen, die Metalle, welche mehrere Oxydationsstufen bilden, von denen die niedrigeren durch das Permanganat in die höhere überführt werden und nach dem Verbrauche an Permanganat die Sauerstoffmenge, welche die Oxydation erfordert, gemessen wird.

Zur Herstellung der titrirten Chamaeleonlösung eignet sich das im Handel nahezu chemisch rein vorkommende übermangansaure Kalium (vergl. Bd. III, pag. 224 und 232). Dessen Reinheit lässt sich schon an der guten Ausbildung und der trockenen metallglänzenden Beschaffenheit der Krystalle erkennen. Es krystallisirt wasserfrei, hat die Zusammensetzung $KMnO_4$ und das Moleculargewicht 157·67. An den Reactionen betheiligen sich gewöhnlich 2 Molecüle des Salzes, welche 5 Sauerstoffatome (= 10 Aequivalente) der Oxydation zur Verfügung stellen. Die Gewichts-

Chamaeleontitre.

menge Permanganat, welche 1 Aequivalent Sauerstoff = 8 Gewichtstheile (richtiger (7·98 Gewichtstheile) abgibt, ist sonach, in Grammen ausgedrückt, 31·534 Gramme. Ihr entspricht die Gewichtsmenge 62·85 Gramme Oxalsäure, die durch die angegebene Menge von Permanganat zu Wasser und Kohlensäure oxydirt wird.

Nach Vorschrift der Pharmacopoe ist die übermangansaure Kaliumlösung so zu stellen, dass jedes Cubikcentimeter derselben die Gewichtsmenge von 2 Molecülen des Salzes in Milligrammen ausgedrückt enthält. Sie ist sonach der Zehntelnormaloxalsäure in ihrem Wirkungswerthe äquivalent und enthält im Cubikcentimeter 0·0008 Gramme wirksamen Sauerstoff.

Die Darstellung der Titrelösung durch Abwägen von 3·1534 Grammen Permanganat und Auflösen zu 1 Liter Wasser gibt nur dann eine richtige Lösung, wenn das Salz, was sehr schwer zu erreichen, absolut rein und wasserfrei ist. Man wird daher etwas mehr als die theoretisch berechnete Salzmenge zur Lösung bringen, in dieser den Titre ermitteln und dann durch Verdünnen mit Wasser den geforderten Gehalt herstellen. Zum Lösen und Verdünnen muss ausgekochtes Wasser benützt werden.

Die Richtigstellung des Titres der Permanganatlösung kann mittelst Kleesäure oder mit metallischem Eisen bewirkt werden.

Centralprobe *a)* mit Kleesäure; Die Kleesäure wird durch Chamaeleon vollständig zu Kohlensäure oxydirt (vergl. Bd. III, pag. 230). Man kann zur Titrestellung entweder frisch bereitete Normaloxalsäure benützen oder man löst eine beliebige, abgewogene Menge (etwa 20—25 Centigramme) reine krystallisirte Säure in Wasser (etwa 20—25 Cubikcentimeter), fügt so viel concentrirte Schwefelsäure hinzu, dass sich die Flüssigkeit erwärmt und setzt nun aus einer Burette allmälig die Permanganatlösung so lange zu, bis die Flüssigkeit nach dem Umrühren eine rosenrothe Färbung annimmt, die auch nach etwa 10 Minuten nicht mehr verblasst. Die Reaction verläuft anfänglich langsam, sobald sie aber einmal eingetreten ist, geht sie unter sichtlicher Gasentwicklung rasch vor sich. Es ist räthlich, alle Proben bei gleichen Temperaturen zu Ende zu führen. Verdünntere Lösungen können bei Abwesenheit von Salzsäure (oder Metallchloriden) ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit im Wasserbade austitrirt werden. Behufs Berechnung des Wirkungswerthes dividirt man das Gewicht der angewendeten Kleesäure durch die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Chamaeleon. Der Quotient gibt die Menge Oxalsäure an, welche durch 1 Cubikcentimeter Chamaeleonlösung oxydirt wurde. Wären z. B. 0·210 Gramme Oxalsäure zum Versuche verwendet und bis zur bleibenden Rosafärbung 32·5 Cubikcentimeter Chamaeleon verbraucht worden, so entspricht jedem Cubikcentimeter Chamaeleon 0·006461 Gramme Oxalsäure (32·5 : 210 = 1 : x = 0 006461). Bei normaler Titrestellung entspricht 1 Cubikcentimeter Chamaeleon 0·006285 Grammen Oxalsäure und müssten demnach für 0·210 Oxalsäure 33·41 Cubikcentimeter Chamaeleon verbraucht worden sein, da in Wirklichkeit nur 32·5 Cubikcentimeter, somit um 0·91 Cubikcentimeter weniger verbraucht wurden, so berechnet sich die zur richtigen Titrestellung für je 100 Cubikcentimeter Chamaeleonlösung erforderliche Menge Wasser zu 2·8 Cubikcentimeter, womit je 100 Cubikcentimeter zu verdünnen sind.

b) mit Eisen. Die Titrestellung mit Eisen bietet keine Vortheile gegenüber der Prüfung mit Kleesäure und muss mit weit mehr Cautelen umgeben werden, wenn man genauere Resultate erhalten will. Gewöhnlich verwendet man Clavierdraht, der mit Schmirgelpapier und dann mit Leder abgerieben wird. Man wiegt zur Probe etwa 10—20 Centigramme ab und berücksichtigt, dass etwa 0·45 Procent Verunreinigungen in demselben enthalten sind. Für schärfere Titrestellungen müsste auf dem Weg der Elektrolyse dargestelltes metallisches Eisen benützt werden. Die Auflösung des Eisens in verdünnter Schwefelsäure, sowie die Titrirung wird in einem enghalsigen Kölbchen vorgenommen, in welches man, um die Oxydation durch die Luft zu verhüten, einen Strom Kohlensäure leitet. Die Reaction vollzieht sich zwischen 2 Molecülen Permanganat und 10 Molecülen Eisensulfat unter Mitwirkung von 8 Molecülen Schwefel-

säure [$2\,KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,(Fe_2 \cdot 3\,SO_4) + 8\,H_2O$], dabei wird das beim Auflösen des Eisens gebildete Ferrosulfat in Ferrisulfat verwandelt. Es entspricht, in Grammengewicht ausgedrückt, für den Liter Normalpermanganatlösung eine Gewichtsmenge von 55·88 Grammen Eisen, somit jedem Cubikcentimeter der Zehntelnormallösung 0·00558 Gramme metallisches oder 0·007184 Eisenoxydul.

Die Titrestellung mit Eisen ist bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen, weil die Reaction sofort eintritt; dieselbe ist beendet, sobald statt der Entfärbung der Chamaeleonlösung eine bleibende Rosafärbung sich einstellt. Häufig pflegt man den Chamaeleontitre empirisch zu lassen, indem man 3 oder 5 Gramme Permanganat zu einem Liter löst. Hiebei bleibt zumeist eine geringe Menge unlöslichen Rückstandes, den man entweder durch Abfiltriren über ausgeglühten Asbest oder Glaswolle (keineswegs durch Filterpapier) entfernt oder durch Abheben der klaren Lösung trennt. Der Wirkungswerth solcher Lösungen ist gleichfalls jeweilig zu ermitteln.

Jodometrie.

232. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Jod und in Lösung befindlicher oxydirbarer Körper, z. B. schwefliger Säure, arseniger Säure, unterschwefligsaurem Natrium, findet eine Zersetzung des Wassers statt, wobei einerseits Jodwasserstoff, anderseits eine höhere Oxydation des oxydablen Körpers veranlasst wird. Aus der Jodmenge, welche bei solchen Processen verbraucht wird, lässt sich die Quantität des der Oxydation unterzogenen Körpers berechnen, wenn die Reaction in constantem Verhältniss erfolgte und die Bedingungen des titrimetrischen Verlaufes gesichert sind.

Das Jod eignet sich als titrimetrische Substanz ganz besonders deshalb, weil es sich in vollkommen reinem Zustande sehr leicht nach Bedarf herstellen lässt. Wegen seines hohen Atomgewichtes würden Normallösungen zu concentrirt ausfallen. Man stellt sich nur Zehntelnormallösungen her.

Absolut reines und trockenes Jod stellt man sich zum Gebrauche für Massanalysen derart her, dass man ein Blättchen krystallisirte Handelswaare auf einem grösseren Uhrglase ausbreitet und über einer kleinen Gasflamme bis zum Verdampfen erhitzt. Sobald die violetten Dämpfe sich entwickeln, überdeckt man das Uhrglas mit einem gleich grossen, darauf passenden zweiten, dessen convexe Fläche mit einem feuchten Bausch Filtrirpapier abgekühlt wird. Bei geregelter Hitze condensiren sich die Joddämpfe an der concaven Fläche des Deckglases zu gut ausgebildeten rhomboëdrischen Kryställchen. Sie werden, wenn der grössere Theil des der Sublimation unterworfenen Jodes verdampft ist, mittelst eines Glasspatels von der Unterlage losgelöst und in trockenem, gut verstopftem Pulverglase bewahrt.

233. Zur Herstellung der Jodlösung wägt man 12.654 Gramme des trockenen reinen Jod auf's Genaueste ab, überträgt es ohne Verlust in den Literkolben, spült mit Wasser nach, fügt etwa 20 Gramme Jodkalium (das von Jodsäure völlig frei sein muss, dessen Lösung also nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure und einiger Tropfen Stärkelösung keine blaue Färbung zeigen darf) und destillirtes Wasser zu, schüttelt den verstopften Kolben behufs Förderung der Lösung und füllt, nachdem das Jod vollkommen gelöst ist, den Kolben bis zur Marke mit destillirtem Wasser an.

Herstellung der Zehntelnormal-jodlösung.

Die als Indicator dienende Stärkelösung bereitet man sich jedesmal für den unmittelbaren Bedarf, indem man eine kleine Menge feinst zerriebenes Stärkepulver (etwa 0·1 Gramm) mit Wasser in einer Eprouvette schüttelt und dann die milchige Flüssigkeit in etwa 20 Cubikcentimeter siedendes Wasser einträgt, das Sieden bis zur Lösung fortsetzt, und dann, wenn nöthig, filtrirt. Da die blaue Jodstärke in der Wärme verblasst, so müssen die Jodtitrirungen bei niederer Temperatur beendet werden.

Die Richtigkeit des Jodtitres wird durch besondere Versuche, sei es mit unterschwefligsaurem Natrium, sei es mit arsenigsaurem Natrium, geprüft.

Controlmass: a) unterschwefligsaures Natrium.

234. Das unterschwefligsaure Natrium ($Na_2 S_2 O_3 + 8 H_2 O =$ 247·63 Gewichtstheile) (Natriumhyposulfit) lässt sich ohne Schwierigkeit chemisch-rein erhalten. Eine unzulässige Verunreinigung wäre die mit schwefliger Säure. Es darf daher die mit Wasser stärker verdünnte Lösung dieses Salzes nach Zusatz von Chlorbaryum und einigen Tropfen Jodlösung keinen Niederschlag erzeugen. Die wässerige Lösung des unterschwefligsauren Natriums reagirt schwach alkalisch, vor dem Lichte geschützt, ist sie ziemlich lange haltbar; erscheint sie getrübt, oder hat sie gar einen weissen Niederschlag (Schwefel) abgesetzt, so enthält sie in Folge eingetretener Oxydation Schwefelsäure und gibt mit Chlorbaryum eine Trübung. Bereits längere Zeit dargestellte Lösungen müssen daher vor dem Gebrauche jedesmal dieser Probe unterzogen werden. Bei Gegenwart freier Säuren wird das unterschwefligsaure Natrium unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung schwefliger Säure gleichfalls zersetzt. Bei Gegenwart erheblicherer Mengen von Carbonaten geht ein Theil des Schwefels unter Einwirkung von Jod in Sulfat über. Es ist daher die Gegenwart von Carbonaten im Titregemische zu vermeiden. In neutralen Lösungen dagegen verläuft die Reaction zwischen Jod und Hyposulfit mit voller Schärfe und gibt genaue Resultate.

Die Reaction zwischen unterschwefligsaurem Natrium und Jod erfolgt nach dem Schema: $2 Na_2 S_2 O_3 + 8 H_2 O + JJ = 2 Na J + Na_2 S_4 O_6 + 10 H_2O$, wonach also zwei Molecüle Jodnatrium und ein Molecül tetrathionsaures Natrium gebildet wird. Die an der Reaction betheiligten Gewichtsmengen sind sonach 495·26 Gewichtstheile Hyposulfit und 253·08 Gewichtstheile Jod, oder, da einem Atom Jod ein Molecül Natriumhyposulfit äquivalent ist: 126.54 Jod gegen 247.63 Hyposulfit.

Um also eine zehntelnormale Natriumhyposulfitlösung zu erhalten, sind 24·763 Gramme des krystallisirten reinen Salzes zu einem Liter in Wasser zu lösen. Jedes Cubikcentimeter dieser Lösung bindet 0·012654 Gramme freies Jod.

Ermittlung des Wirkungswerthes der Normallösungen.

Um die gegenseitige Richtigkeit der beiden Zehntelnormallösungen zu prüfen, misst man zunächst 10—20 Cubikcentimeter der Hyposulfitlösung in ein Becherglas ab, setzt einige Tropfen Stärkelösung und hierauf unter beständigem Umrühren der Flüssigkeit aus einer Ausgussburette so lange die Zehnteljodlösung zu, bis blaue Färbung eintritt. Bei richtigem Titre soll jedem Cubikcentimeter Hyposulfitlösung ein Cubikcentimeter Jodlösung entsprechen. Den Titre der Hyposulfitlösung stellt man durch einen besonderen Versuch fest. Man sublimirt zwischen zwei Uhrgläsern eine geringe Menge (etwa 15—20 Centigramme) Jod, ermittelt dessen Gewicht auf's Genaueste und bringt dann dasselbe (sammt dem Uhrglase, das zurückgewogen wird) in ein Becherglas, in welchem eine entsprechende Menge reiner Jodkaliumlösung und Wasser enthalten ist. Nach vollständiger Lösung des Jods fügt man aus einer Burette die Hyposulfitlösung zu, bis die Flüssigkeit vollkommen entfärbt ist. Den Ueberschuss von Hyposulfit, der bei diesem Verfahren zugesetzt wurde, ermittelt man durch Rücktitrirung mit Jodlösung vom bekannten Wirkungswerthe; man gibt deshalb zur Probeflüssigkeit einige Tropfen Stärkelösung und tröpfelt Jodlösung zu, bis Blaufärbung eintritt. Die der verbrauchten Jodlösung entsprechende Menge Hyposulfit ist von der verbrauchten Menge Hyposulfitlösung in Abzug zu bringen. Der Rest gibt die Anzahl der Cubikcentimeter Hyposulfitlösung an, welche mit der abgewogenen Jodmenge in Gegenwirkung getreten sind. Bei normal gestelltem Titre erfordern 12·654 Milligramme Jod ein Cubikcentimeter der unterschwefligsauren Natriumlösung; für 0·150 Gramme Jod berechnen sich sonach 11·85 Cubikcentimeter der letzteren. Die bei dem Versuche nach Abzug des Ueberschusses bleibende Anzahl Cubikcentimeter der verbrauchten unterschwefligsauren Natriumlösung ist ihrem Wirkungswerthe den berechneten 11·85 Cubikcentimetern gleich zu setzen.

Die volumetrische Bestimmung einer saueren Jodlösung muss möglichst rasch durchgeführt werden, weil einerseits Verluste von Jod durch Verdunstung sich ergeben

können, anderseits der gebildete Jodwasserstoff beim Stehen an der Luft in Jod und Wasser umgesetzt wird.

235. Arsenige Säure eignet sich weniger zur Controle der Bestimmung des richtigen Jodtitres. Eine Lösung von arseniger Säure und Jod wirken nicht aufeinander. Lässt man aber Jod auf arseniksaures Alkali wirken, so bildet sich Jodwasserstoff und arsensaures Salz. $Na_3AsO_3 + J_2 + H_2O$ bilden $Na_3AsO_4 + 2HJ$. Ist kein Alkali vorhanden, durch welches der gebildete Jodwasserstoff gebunden wird, so bewirkt derselbe eine rücklaufende Reaction, es wird die Arsensäure wieder zu arseniger Säure reducirt. Es darf daher die Reaction zwischen arseniksaurem Alkali und Jod nicht in neutraler Flüssigkeit eingeleitet werden, sie muss in alkalischer Lösung stattfinden. Da aber ätz- und kohlensaure Alkalien gleichfalls Jod binden, so muss zur Herstellung der Alkalinität stets Bicarbonat benützt werden, welches allerdings Jodwasserstoff, nicht aber Jod bindet. Die Erfahrung lehrt aber auch, dass das zur vollkommenen Oxydation der arsenigen Säure nöthige Gewicht von Jod je nach der Verdünnung und ungleichem Zusatz von Alkali Unregelmässigkeiten zeigt und etwas variirt. Dabei macht sich auch der Uebelstand bemerklich, dass der scheinbare Sättigungspunkt nicht scharf markirt ist, indem der blauen Farbe des Stärkekleisters, die den Jodüberschuss anzeigt, eine rothe Färbung vorangeht. Wendet man statt Natriumbicarbonat kohlensaures Ammoniak zur Herstellung der alkalischen Lösung an und setzt man die Jodlösung der Arsenlösung zu, so werden übereinstimmende Ergebnisse erhalten.

b) arseniksaures Natrium.

Da sich an der Reaction 4 Atome Jod und 1 Molecül Arsenigsäureanhydrid (196·68 Gewichtstheile) betheiligen, so sind zur Herstellung einer Zehntelnormallösung der arsenigen Säure 4·942 Gramme reinstes sublimirtes Arsenigsäureanhydrid unter Vermittlung von ungefähr 10 Grammen Natriumhydrocarbonat im Literkolben im Wasser zu lösen und die Lösung zu einem Liter zu verdünnen.

Die Fälle, in welchen die Jodometrie zur quantitativen Bestimmung Anwendung findet, werden bei den betreffenden Präparaten besprochen.

Fällungsanalysen.

236. Bei diesen titrimetrischen Methoden kommt das messende Reagens gegenüber dem zu bestimmenden als Fällungsmittel in Anwendung. Sie beruhen auf Doppelzersetzungen von Salzen, wobei die eine Verbindung als unlöslich ausgeschieden und die Endreaction an dem Auftreten eines besonders charakterisirten Niederschlages oder an dem Aufhören einer Fällung gekennzeichnet wird. Die Massanalyse kann von diesen Methoden nur beschränkten Gebrauch machen, weil der Fälle nur wenige sind, in welchen den titrimetrischen Bedingungen genügt und die Beendigung der Fällung genau constatirt werden kann. Nur wenige Niederschläge besitzen die Eigenschaft, sich rasch und vollständig unter Klärung der Flüssigkeit abzuscheiden, so dass man die Wirkung des weiter tropfenweise zugesetzten Fällungsmittels sicher beobachten kann. Häufig behilft man sich damit, aus der obersten Flüssigkeitsschichte mit einem fein ausgezogenen Saugrohre einige Tropfen der Mischung abzuziehen und diese für sich zu prüfen, ist dies nicht ausschlaggebend, so bleibt nur die Filtration übrig. Der hiedurch veranlasste Fehler darf nur dann vernachlässigt werden, wenn die durch die Probefiltration verursachten Verluste an ungefällter Substanz verschwindend klein gegen die Totalmenge sind, eine Bedingung, die annähernd nur erfüllt werden kann, wenn man durch eine wiederholte zweite oder selbst dritte Analyse dem Endpunkte der Reaction näher gekommen ist. Eine zuverlässigere Art, die vollendete Zersetzung zu erkennen, besteht in der Anwendung eines Indicators, der jedoch erst dann mit dem Fällungsmittel in Reaction treten darf, wenn die Fällung des zu messenden Körpers eben zu Ende ist. Bei einigen derartigen Processen ist die Wahrnehmung der Endreaction dadurch begünstigt, dass zuerst das Fällungsmittel im atomistischen Verhältnisse mit dem zu messenden Körper eine lösliche Verbindung

eingeht, die Fällung aber erst dann eintritt, wenn auf diese Verbindung das Fällungsmittel wirkt und die äquivalente Zersetzung der anfänglich gebildeten Verbindung verursacht wird. Dies ist bei Verbindungen des Cyans mit Alkalimetallen der Fall, die mit Silber (Kupfer-)lösungen eine Doppelzersetzung eingehen, wobei das entstandene Cyansilber (Cyankupfer etc.) in dem noch unzersetzten Cyankalimetall gelöst bleiben, die Ausscheidung aber eintritt, sobald das weiters zugesetzte Fällungsmittel die anfänglich gebildete Doppelverbindung zerlegt, d. h. kein freies Alkalicyanid mehr vorfindet, damit es in Reaction treten könnte.

Von den verschiedenen Methoden der Fällungsanalysen sind insbesondere die Bestimmungen der Halogene und des Cyans mit Silber (Kupfer) häufiger in Gebrauch.

Silberfällung.

237. Silberbestimmung durch Halogene und umgekehrt.

Die Methode beruht auf der Thatsache, dass Silbernitrat und die Wasserstoffverbindungen der Halogene oder die löslichen Halogenmetalle, Chloride, Bromide, Jodide, in neutraler oder salpetersaurer Lösung sich gegenseitig in unlösliches Silberhalogen und lösliches Nitrat verwandeln, und zwar genau nach den Gleichungen $AgNO_3 + R$ (Cl; Br; J) $= RNO_3 + AgCl$ (AgBr, AgJ). Der Silberniederschlag ballt sich bei kräftigem Schütteln zu käsigen Flocken zusammen, die sich unter Zurücklassung einer klaren Lösung besonders beim Erwärmen rasch absetzen, weshalb das Ende der Reaction leicht wahrgenommen werden kann. Dies trifft jedoch in wünschenswerthem Grade nur zu, wenn das Silber aus seiner Lösung durch Halogene und nicht umgekehrt diese durch jenes gefällt werden. Man zieht es daher vor, bei Bestimmung der Halogenverbindungen durch Silber sich des Kaliumchromats als Indicator zu bedienen, welches mit Silber in neutralen Lösungen einen intensiv rothen Niederschlag von Silberchromat dann erzeugt, wenn alles Chlor (Brom oder Jod) in die correspondirende Silberverbindung umgewandelt ist. Da die Verbindungen der Halogene mit Silber weiss oder gelblich-weiss sind, so lässt sich das Auftreten des rothen Silberchromats leicht wahrnehmen. Bedingung für das Zutreffen der Reaction ist neutrale oder schwach alkalische Reaction der Lösung, weil das Silberchromat aus sauren Flüssigkeiten nicht gefällt wird, ferner die Abwesenheit von Basen (Baryum, Blei etc.), welche mit der Chromsäure unlösliche Salze bilden und daher den Indicator unwirksam machen würden.

Halogenbestimmung.

Als Titreflüssigkeiten sind zu bereiten eine Zehntelnormalsilber- und eine ebensolche Chlornatriumlösung.

Herstellung der Normallösungen.

238. Die Zehntelnormalsilberlösung (vgl. Bd. III, p. 231) wird hergestellt, indem man 10·766 Gramme chemisch reines Silber in Salpetersäure löst, die Lösung im Wasserbade zur Trockene verdunstet, den Rückstand bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt und nach dem Erkalten im Wasser zu einem Liter löst. An Stelle des metallischen Silbers kann man 16·955 Gramme Silbernitrat zu einem Liter lösen. 1 Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht 0·005837 NaCl oder 0·003537 Chlor.

Die zehntelnormale Chlornatriumlösung wird aus reinem, durch gelindes Glühen vollständig entwässertem Chlornatrium erhalten, indem man aus 5·837 Grammen desselben mit Wasser einen Liter Lösung bereitet. Jedes Cubikcentimeter entspricht 0·01076 Silber.

Richtigstellung der Titrelösungen.

Die Prüfung auf den gegenseitigen Wirkungswerth, bezüglich auf die richtige Titrestellung beider Lösungen nimmt man derart vor, dass man 10 bis 20 Cubikcentimeter der Kochsalzlösung genau abmisst, in ein Becherglas fliessen lässt, 2—4 Tropfen neutrale chlorfreie Kaliumchromatlösung (1 : 9) zusetzt und dann so lange Silberlösung aus der Burette zutröpfelt, bis die an der Einfallsstelle auftretende rothe Färbung beim Umrühren nicht mehr zum völligen Verschwinden zu bringen ist. Zur deutlichen Erkennung der rothen Farbennuance ist es zweckmässig, das Gefäss auf eine weisse Unterlage zu stellen. Die verbrauchte Silberlösung ist das Mass für das durch sie gefällte Chlor, beziehungsweise Chlornatrium. Zur Controle des Silbertitres wird eine abgewogene Menge reinen Chlornatriums in Wasser gelöst

und in eben beschriebener Weise mit Silberlösung titrirt. Bei richtigem Titre müssen genau soviele Cubikcentimeter der Silberlösung verbraucht werden, als sich aus der angewendeten Menge Chlornatrium berechnen; waren z. B. 14 Centigramme Chlornatrium zum Versuche verwendet worden, so sollten 23·98 Cubikcentimeter Zehntelnormalsilberlösung bis zur Endreaction in Anspruch genommen werden (0·005837 : 1 Cubikcentimeter = 0·140 : x = 23·98 Cubikcentimeter).

239. Die Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure und der Cyanmetalle kann gleichfalls mit einer Silberlösung geschehen. Bei derselben wird jedoch an dem Auftreten einer bleibenden Trübung die Reactionsgrenze erkannt. Salpetersaures Silber und Cyankalium wirken, wie bereits vorstehend erwähnt, derart aufeinander, dass anfänglich 1 Molecül Silbernitrat mit 2 Molecülen Cyankalium in Reaction treten, es bildet sich Kaliumnitrat und die Doppelverbindung Cyansilberkalium $AgNO_3 + 2KCy = KNO_3 + AgCyKCy$. Ist nun die zugetröpfelte Silberlösung zu dem Punkte gediehen, dass die Bedingung zur Doppelcyanverbindung nicht mehr vorhanden ist, so setzt sich das weiter zugesetzte Silbernitrat mit der Doppelcyanverbindung in Reaction, das Cyankalium wird in Kaliumnitrat verwandelt und das neugebildete Cyansilber fällt, zugleich mit dem an das Cyankalium gebunden gewesenen Cyansilber, dem das Lösungsmittel fehlt, nieder, aus $AgCyKCy + AgNO_3$ wird $KNO_3 + 2AgCy$. Das erste Auftreten einer Trübung gibt den Anfang dieser Reactionsphase zu erkennen und jedes Cubikcentimeter der Normalsilberlösung entspricht dem Wirkungswerth von 2 Aequivalenten Cyan, beziehungsweise Blausäure (0·010766 Silber oder 0·016955 Gramme $AgNO_3$ = 0·005396 HCy oder 0·005198 Cy). Bestimmung des Cyans.

Aehnlich gestaltet sich das Reactionsverhältniss, wenn statt Silber Kupferlösung zur Anwendung kommt. Die Pharmacopoe lässt die Bestimmung des Blausäuregehaltes im Bittermandelwasser statt mit Silberlösung mit Kupferlösung vornehmen, weil die Erkennung der Endreaction durch das Auftreten der blauen Färbung ohne Anwendung besonderer Hilfsmittel in dem getrübten Bittermandelwasser mit voller Sicherheit wahrgenommen werden kann (vgl. Bd. III, pag. 232). Bemerkt muss werden, dass es zweifelhaft ist, ob die Reaction nach dem aufgestellten theoretischen Schema verläuft; wird nach beendeter Bestimmung die Flüssigkeit angesäuert, so fällt nicht Kupfercyanid, wie zu gewärtigen wäre, sondern Kupfercyanür nieder, die dadurch frei gewordene Menge Cyan wird durch das Ammoniak zersetzt. Liebig hat beobachtet, dass mit der Menge und Concentration des Ammoniaks, die Menge der verbrauchten Kupferlösung für dieselbe Menge Blausäure nicht gleich bleibe und im Vergleich mit der Silberbestimmung die Kupferprobe immer etwas mehr Blausäure anzeige, gibt aber auch zu, dass bei gewissen Concentrationen ebenso genaue Resultate erhalten werden können.

Specieller Theil.

A) Pharmaceutische Präparate

bearbeitet von

Alois Kremel.



Acetum aromaticum. Aromatischer Essig. Vinaigre aromatique. Aromatic Vinegar.

Ein nach Vorschrift der Pharmacopoe dargestelltes Präparat stellt eine klare, hellbraune, aromatisch und gleichzeitig nach Essigsäure riechende und ebenso schmeckende Flüssigkeit dar, welche bei 15° C. das specifische Gewicht 1·021—1·023 besitzt. Der Gehalt an Essigsäure pflegt um weniges niedriger als derjenige des zum Ansatze verwendeten Essigs zu sein und beträgt meistens 5·85—5·866%.

Der bei 100° C. gewonnene Trockenrückstand beträgt 2·95—3·00%, der Aschengehalt 0·60%. Die Asche reagirt alkalisch.

Acetum Scillae. Meerzwiebelessig. Vinaigre de scille. Vinegar of Squill.

Der Meerzwiebelessig der neuen Pharmacopoe ist auf dem Wege der Verdrängung darzustellen, wodurch sein Aeusseres insoweit eine Veränderung erleidet, als derselbe unmittelbar nach der Darstellung gegenüber dem früheren Präparate eine mehr syrupartige und fadenziehende Consistenz zeigt. Es scheinen eben durch das Verdrängungsverfahren grössere Mengen des in der Meerzwiebel enthaltenen Schleimkörpers in Lösung zu gehen. Nach längerer Aufbewahrung pflegt jedoch die Erscheinung des Fadenziehens wieder zu verschwinden. In seinem Gehalte an Essigsäure ist der Meerzwiebelessig um reichlich 1% schwächer geworden. Ein sorgfältigst dargestelltes Präparat zeigte 4·60% Essigsäure.

Es wird also auch hier der Säuregehalt etwas niedriger gefunden als man voraussetzen sollte.

Das officinelle Präparat stellt eine meist feurigrothe, unmittelbar nach der Darstellung häufig fadenziehende Flüssigkeit, von dem Geruche nach Essigsäure, und von saurem und gleichzeitig bitterkratzendem Geschmacke dar.

Das specifische Gewicht bei 15° C. ist 1·0265—1·0278, der bei 100° C. gewonnene Trockenrückstand beträgt 6·5—7·2%, der Aschengehalt 0·24%. Die Asche reagirt alkalisch.

Bei der Darstellung ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Meerzwiebel zwar klein geschnitten, jedoch nicht pulverig ist, da das Pulver nach dem Befeuchten mit der verdünnten Essigsäure sehr stark aufquillt und die nachträgliche Verdrängung sehr erschwert.

Nebst der österreichischen Pharmacopoe schreibt nur die nordamerikanische bei diesem Präparate das Verdrängungsverfahren vor.

Aquae destillatae aromaticae; Aquae medicatae. Aromatische Wässer. Eaux distillées; Hydrolats. Distilled Waters; Medicated Waters.

Darstellung nach der Pharmacopoe.

Nach Vorschrift der neuen österreichischen Pharmacopoe sind die aromatischen Wässer in Uebereinstimmung mit den meisten anderen Pharmacopoeen und mit Ausnahme des Rosenwassers durch Destillation aus den verschiedenen Pflanzentheilen darzustellen. Nach der in der Pharmacopoe angegebenen kurzen

Bereitungsvorschrift sind die zur Darstellung zu verwendenden Drogen im zerschnittenen oder zerstossenen Zustande zu verwenden und im Allgemeinen zuerst 24 Stunden mit dem Wasser zu maceriren und dann der Destillation zu unterwerfen. Ob diese Destillation über freiem Feuer oder mittelst Dampf zu geschehen hat, ist nicht vorgeschrieben, daher zweifellos beide Arten der Darstellung gestattet sind, sobald nur das Endproduct den vorgeschriebenen Eigenschaften entspricht. Die Pharmacopoe sagt diesbezüglich, dass die aromatischen Wässer den eigenthümlichen Geruch der flüchtigen Antheile jener Substanzen, aus denen selbe dargestellt wurden, besitzen sollen. Die Darstellung der aromatischen Wässer ist eine verhältnissmässig einfache, doch erfordert sie immerhin eine Reihe von Vorsichtsmassregeln, welche beobachtet werden müssen, wenn das Präparat allen Anforderungen entsprechen und auch hinreichend haltbar sein soll. Die mit Berücksichtigung aller massgebenden Factoren vorzunehmende Destillation ist zweckmässig in nachfolgender Weise durchzuführen: Der Destillirapparat, eine innen wohlverzinnte kupferne Blase mit dicht aufsitzendem zinnernen Helm, ist zuerst sorgfältigst mittelst reinem Wasser zu reinigen, hierauf beiläufig zur Hälfte mit Wasser zu füllen, der Helm dann mit dem Kühlrohr in Verbindung zu bringen, aus dem Kühlfasse das Kühlwasser zu entfernen und durch eine entsprechende Feuerung das Wasser in der Blase zum raschen Sieden zu bringen. Man lässt dann den sich reichlich entwickelnden Dampf 20—30 Minuten durch den Apparat streichen, und hat diese Operation namentlich den Zweck, den den destillirten Wässern so häufig anhaftenden Blasengeruch zu beseitigen, andererseits die geringen Mengen Ammoniak und Kohlensäure, die in dem zur Darstellung benützten Wasser vorhanden sein können und welche dann den Geruch und die Haltbarkeit des Destillates nachtheilig beeinflussen, zu entfernen. Ist nach dieser Zeit der austretende Dampf vollkommen geruchlos, so wird die Feuerung unterbrochen und der Apparat sammt Inhalt auskühlen gelassen. Die zur Darstellung des Wassers zu verwendenden Pflanzentheile, welche von bester Qualität und entsprechend zerstossen oder zerschnitten sein müssen, die Kräuter, am besten frisch getrocknet und durch Absieben vom Staube befreit, werden hierauf in die ausgekühlte Destillirblase gebracht und je nach den Vorschriften der Pharmacopoe 12 oder 24 Stunden macerirt. Eine mehrstündige Maceration erweist sich in der Praxis nicht als unumgänglich nothwendig, namentlich bei Blättern und Blüthen nicht, die in der kürzesten Zeit besonders vom heissen Wasser leicht durchdrungen und gequellt werden, weshalb auch nur die Pharm. Belgic. Dan. und Suec. eine solche, u. zw. 10—12stündige Maceration vorschreiben. Damit die Substanzen, welche der Destillation unterworfen werden, am Boden des Apparates nicht anbrennen, bringt man am Boden der Destillirblase einen zweiten durchlöcherten Siebboden als Diaphragma an; da jedoch auch dieses das seitliche Anbrennen nicht verhütet, so pflegt man nebstdem, besonders die Kräuter, in einen weitmaschigen, durch wiederholtes Auskochen vollkommen geruchfreien Sack zu geben. Zweckmässiger als letzteres ist für die Aufnahme der Kräuter ein Behältniss, welches aus entsprechend weitmaschigem, gut verzinntem Drahtgeflechte in der Form der Trommelsiebe hergestellt ist. Diese von allen Seiten durchlöcherten Trommeln, denen man allenfalls auch die Form von Kugeln, wie selbe bei den modernen Theekannen Verwendung finden, geben kann, müssen hinreichend gross und mit den Vegetabilien nur zur Hälfte angefüllt sein, damit beim Aufquellen der Pflanzentheile in Wasser, letztere das Behältniss nicht so dicht erfüllen, dass ein leichtes Eindringen des Wassers und Verflüchtigen der aromatischen Bestandtheile aus der Mitte der Trommel erschwert wird. Der solcherart beschickte Destillationsapparat wird mit dem Kühlrohre, für dessen hinreichende Kühlung gesorgt sein muss, verbunden und eine Vorlage angebracht, an der die Menge des zu gewinnenden Destillates dem Volumen nach, bei alkoholhältigen Wässern dem Gewichte nach genau bezeichnet ist. Die Destillation hat bei mässiger Feuerung zu geschehen und muss man namentlich zu Beginne derselben darauf achten, dass nicht durch plötzliches Aufschäumen der Blaseninhalt in das Kühlrohr und in die Vorlage übergerissen wird.

Bei einer langsam geleiteten Destillation werden auch die Wasserdämpfe reichlichere Mengen der flüchtigen Substanzen mit sich führen, indem verhindert wird, dass überschüssiger Wasserdampf in die Vorlage gelangt, welcher das Destillat verdünnt. Die Kühlung hat eine sorgfältige, jedoch nicht zu übermässige zu sein, damit einerseits nicht uncondensirte Dämpfe austreten, andererseits durch allzu starke Kühlung nicht die sogenannten Stearoptene der ätherischen Oele, namentlich bei Anis-Fenchel und Kamillenwasser, sich schon im Kühlrohre ausscheiden.

Die Destillation muss ohne Unterbrechung zu Ende geführt werden, und ist das erhaltene Destillat, namentlich wenn dasselbe der Quantität wegen in mehreren Vorlagen aufgefangen werden musste, zu vereinigen und gut zu mischen. Das sich ausscheidende ätherische Oel ist von dem Wasser erst vor der Dispensation oder vor dem Anfüllen der Standgefässe der Officin mittelst Filtration durch ein angenetztes Papierfilter zu trennen. Die Aufbewahrung hat an kühlem dunklen Orte, also dem Keller, zu geschehen, man muss jedoch, falls durch allzu niedere Temperatur bei der Aufbewahrung sich zuviel des ätherischen Oeles ausgeschieden hätte, durch langsames Erwärmen auf $20 - 25^0$ und anhaltendes Schütteln bestrebt sein, den grösstmöglichsten Theil des Oeles zuvor in Lösung zu bringen und dann erst nach darauffolgender Filtration das Wasser in Verwendung ziehen.

Im Vorliegenden war die Destillation über freiem Feuer in's Auge gefasst; ganz analog ist die Destillation mittelst Dampf vorzunehmen. Hier werden die betreffenden, gleichfalls sorgfältig vorbereiteten Substanzen auf den durchlöcherten Siebboden des Einsatzgefässes des Dampfapparates gebracht und der in dem äusseren Kessel entwickelte Dampf wird durch ein Rohr unter den angeführten Siebboden geleitet und dringt durch die Oeffnungen des letzteren und durch die Substanz hindurch, nimmt hier die flüchtigen Bestandtheile auf und gelangt dann in Helm und Kühlrohr. Auch hier ist die Destillation vom Anfange an genau in der früher angeführten Weise durchzuführen. Es muss jedoch hier hervorgehoben werden, dass jene Art von Dampfapparaten, welche als Decoctorien oder Beindorf'sche Apparate bekannt und entweder mit einem direct aus dem Wasserbade in den Kühlapparat abgezweigten Rohr versehen sind oder eine fest eingefügte, nie vollständig reinigbare Destillirblase enthalten, in welche die Dämpfe des mit Infundirbüchsen und Abdampfschalen etc. besetzten Wasserbades eingeleitet werden, zur Darstellung eines vorschriftsmässigen aromatischen wie reinen destillirten Wassers überhaupt nicht tauglich sind und eine derartige Verwendung derselben direct untersagt sein sollte.

Zur Destillation der Wässer eignen sich nur solche Apparate, die blos ausschliesslich zu diesem Zwecke verwendet werden und aus einer wohl verzinnten Destillirblase und zinnernen Helm nebst Kühlvorrichtung bestehen und in deren Destillirblase ausser dem zur Aufnahme der aromatischen Kräuter etc. bestimmten Einsatzgefässe keine weiteren Gefässe, wie Infundirbüchsen etc., eingesetzt werden. Die Reinigung des Destillirapparates hat stets unmittelbar nach der Destillation zu geschehen, da sonst die am Helm und Kühlrohr haften gebliebenen ätherischen Oele durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und verharzt werden und bei einer auf spätere Zeit verschobenen Reinigung unvergleichlich schwieriger entfernt werden können.

Auch nach der Reinigung ist hinreichend lange Zeit ein kräftiger Dampfstrom durch den ganzen Apparat zu leiten.

Aquae extemporaneae.

Statt auf dem Wege der Destillation lassen einzelne Pharmacopoeen die aromatischen Wässer durch Lösen der betreffenden ätherischen Oele in destillirtem Wasser darstellen. Eine Substituirung der destillirten Wässer durch solche extemporirte ist jedoch nicht statthaft, da erstere sowohl dem Geschmacke nach als auch wahrscheinlich chemisch von den letzteren verschieden sind.

Die österreichische Pharmacopoe lässt blos das Rosenwasser aus dem ätherischen Oele darstellen. Die Darstellung hat einfach durch heftiges Schütteln des Rosenöles mit der vorgeschriebenen Menge warmen destillirten Wassers zu geschehen.

Um eine sorgfältige Vertheilung des Oeles und um so leichtere Sättigung des Wassers zu ermöglichen, werden die verschiedensten Vorschläge und Bestimmungen getroffen. Pharm. U. S. lässt beispielsweise Baumwolle mit dem Oele tränken und filtrirt dann die vorgeschriebene Wassermenge über dieselbe, Belgic. löst das Oel in Alkohol und setzt dann das Wasser hinzu; letzteres soll nach Dieterich siedend sein, um gute Wässer zu erhalten; Pharm. Graec. verreibt das Oel zuerst mit Zucker, andere wenden häufig zu demselben Zwecke Magnesia an. Entsprechender als letzteres erweist sich die Verreibung des Oeles mit zuvor ausgewaschenem venetianischem Talk, da dieser an das Wasser keine löslichen Bestandtheile abgibt. Die Verwendung von Magnesia bei der Darstellung der aromatischen Wässer ist nicht empfehlenswerth und kann unter Umständen auch recht bedenklich werden. Es enthalten nämlich solche Wässer etwas kohlensaure Magnesia gelöst; und werden dieselben zu Mixturen verwendet, denen Alkaloidsalze zugesetzt sind, so kann es geschehen, dass letztere als freie Alkaloide abgeschieden werden, diese sich am Boden der Medicinflasche absetzen und vom Patienten nicht in der verordneten Dosirung, ja möglicherweise die ganze Menge des Alkaloides auf einmal eingenommen wird.

Aquae cohobatae. Da einige destillirte Wässer blos einen schwachen Geruch zeigen, hat man versucht, durch sogenannte Cohobation dieselben stärker riechend zu machen.

Bei dieser Operation wird das zuerst gewonnene Destillat gesammelt und über neue Mengen des betreffenden Pflanzentheiles zum zweiten oder auch öfteren Male destillirt. Für gewöhnlich finden jedoch diese Wässer pharmaceutisch keine Verwendung.

Aquae concentratae. Um die beschränkte Haltbarkeit der destillirten Wässer zu umgehen, hat man versucht, durch Concentration haltbarere und stärker riechende Wässer darzustellen, welche dann im Bedarfsfalle entsprechend zu verdünnen sind. Schon Sasse hatte vor 50 Jahren den Vorschlag gemacht, concentrirte Wässer mittelst Weingeistzusatz herzustellen. Er destillirte wie gewöhnlich das aromatische Wasser, sammelte das abgeschiedene ätherische Oel für sich, rectificirte das destillirte Wasser, wobei er nur die ersten Antheile des Destillates sammelte, setzte diesem das zuerst gesammelte und in Alkohol gelöste ätherische Oel hinzu und gewann dann von der Mischung einen aromatischen Spiritus, der vor der Verwendung entsprechend mit Wasser zu verdünnen war. Pharm. Dan., Germ. I und Helvet. stellen die concentrirten Wässer in der Weise dar, dass von 100 Theilen frisch bereitetem aromatischem Wasser nach Zusatz von 2 Theilen Alkohol durch eine zweite Destillation 10 Theile abgezogen werden. Zur Darstellung von einfachem aromatischem Wasser sind die concentrirten mit der neunfachen Menge destillirten Wassers zu verdünnen. Krembs verfährt wieder in einer rationelleren Weise, indem er beispielsweise von 2 Theilen Chamillenblüthen, 15 Theilen Wasser und 2 Theilen Alkohol blos 5 Theile eines concentrirten Destillates gewinnt, ebenso verfahren die Rom. und Russ. Alle diese concentrirten Wässer entsprechen jedoch nicht vollkommen jenen Anforderungen, die man an selbe zu stellen berechtigt wäre. Ein Hauptübelstand besteht namentlich darin, dass der vorhandene Alkohol bei Gegenwart von ätherischen Oelen durch den Sauerstoff der Luft sehr leicht zu Essigsäure oxydirt wird, die Wässer daher in kurzer Zeit sauer werden. Es gelingt auch ferner nicht, selbe in einer solchen Concentration herzustellen, dass 1 Theil thatsächlich 10 Theilen des gewöhnlichen aromatischen Wassers in jeder Hinsicht entsprechen würde; dieselben finden daher nur in Ausnahmsfällen eine Berücksichtigung.

Eigenschaften. Die officinellen aromatischen Wässer stellen nach der Filtration vollkommen oder nahezu vollkommen klare, in den meisten Fällen auch völlig farblose Flüssigkeiten dar, welche den Geruch und Geschmack der flüchtigen Stoffe jener Pflanzentheile, aus denen selbe bereitet wurden, in hohem Grade besitzen müssen. Ihre Reaction ist neutral, doch neigen selbe bei längerer Aufbewahrung sehr dem Verderben, wodurch sie dann saure Reaction annehmen. Einige derselben zeigen jedoch schon im frischen Zustande eine saure Reaction, und gehören zu diesen: Aqua aro-

matica spir., Aqua carminativa, Aqua cinnamomi spir. und Aqua rosarum, welches aus eingesalzenen Rosenblättern bereitet wurde. Ein aus reinem Rosenöl dargestelltes Wasser reagirt nicht sauer. Die saure Reaction der angeführten Wässer ist jedoch eine verhältnissmässig geringe und verbrauchen 100 Cubikcentimeter derselben zur Neutralisation höchstens 2—3 Cubikcentimeter Zehntelnormallauge, während sauer gewordene, verdorbene Wässer oft die zehn- und mehrfache Alkalimenge zur Absättigung der Säure erfordern.

Um einem Verderben der Wässer, welches sich nebst der sauren Reaction auch durch schleimige Ausscheidungen, minder angenehmen Geruch und oft auch durch Gelbwerden derselben kennzeichnet, vorzubeugen, ist vor Allem empfehlenswerth, keine zu grossen Vorräthe darzustellen und dieselben an einem kühlen dunklen Orte aufzubewahren. Der Verschluss der Vorrathsgefässe braucht kein vollkommen dichter zu sein, und genügt es, wenn dieselben durch eine einfache Blechkappe vor Staub geschützt bleiben. Bei so gestattetem geringem Luftzutritte erweist sich das Aroma der Wässer bedeutend haltbarer.

Prüfung.

Was die Prüfung der aromatischen Wässer betrifft, so sollen dieselben nebst den vorher angeführten Eigenschaften auch vollkommen frei von Metallen sein und dürfen daher weder durch Schwefelwasserstoffwasser allein, noch nach Zusatz von Ammoniak eine Veränderung erleiden. Beim Verdampfen von beiläufig 25 Cubikcentimeter derselben auf dem Wasserbade soll kein Rückstand hinterbleiben. Ein solcher würde auf ein extemporirtes Wasser schliessen lassen, zu dessen Darstellung Magnesia oder auch gewöhnliches Brunnenwasser verwendet wurde. Die Versuche, die Güte und Stärke der aromatischen Wässer mittelst ihrer Jodadditionsfähigkeit zu prüfen, müssen als gescheitert bezeichnet werden.

Aqua Amygdalarum amararum. Bittermandelwasser. Eau distillée d'Amandes amères. Bitter Almond Water.

Die bitteren Mandeln enthalten ein Glykosid, das Amygdalin $C_{20}H_{27}NO_{11}$, welches durch das gleichzeitig in den Mandeln vorkommende Albuminoid, Emulsin, bei Gegenwart von Wasser in Traubenzucker, Benzaldehyd (Bittermandelöl) und Cyanwasserstoffsäure gespalten wird. $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_7H_6O + HCN$.

Auf diesem Vorgange beruht die Darstellung des Bittermandelwassers, welches die Pharmacopoe nach der auch schon früher officinell gewesenen Vorschrift von Pettenkofer bereiten lässt.

Darstellung nach der Pharmacopoe.

Zu diesem Zwecke werden ganze, ausgesuchte, bittere Mandeln zu Pulver zerstossen und durch Pressen vom fetten Oele soviel als möglich befreit. Das Pressen hat kalt oder doch bei einer 30—40° nicht übersteigenden Temperatur zu geschehen. Die erhaltenen Presskuchen sind in feinstes Pulver zu verwandeln und ist letzteres in 12 Theile zu theilen. Hierauf werden $^{11}/_{12}$ des entölten Mandelpulvers nach und nach in die 15fache Menge siedenden destillirten Wassers eingetragen und das Ganze sowohl während des Eintragens als auch einige Minuten darnach in stetem Sieden erhalten.

Durch diesen Vorgang wird das in den Mandeln enthaltene Amygdalin in Lösung gebracht, gleichzeitig aber auch die Fermentwirkung des Emulsins zerstört.

Würde man das Mandelpulver blos in warmes Wasser eintragen, so würde das Emulsin nicht zerstört und die Spaltung des Amygdalins schon in diesem Stadium der Operation beginnen, womit Verluste an Blausäure verbunden wären. Die Pharmacopoe lässt das Aufkochen des Mandelpulvers in der Destillirblase selbst vornehmen, es ist jedoch zweckmässiger, dieses ausserhalb derselben zu thun und dann die Flüssigkeit durch ein Sieb oder ein schütteres Tuch in die Destillirblase zu coliren; dadurch wird der grösste Theil des Mandelpulvers und der coagulirten Eiweisskörper entfernt und ein Anbrennen derselben in der Destillirblase am wirksamsten ver-

hindert. Zu letzterem Zwecke ist es auch angezeigt, in die Destillirblase einen Siebboden einzusetzen, welchen man so mit Leinwand belegt, dass auch ein seitliches Anbrennen möglichst verhindert wird. Ist der Inhalt der so beschickten Destillirblase vollkommen erkaltet, so fügt man den früher zurückgehaltenen 12. Theil des Mandelpulvers hinzu, bedeckt mit dem Helme und lässt 12—24 Stunden maceriren. Nach den Untersuchungen Pettenkofer's reicht die in dem 12. Theil des Mandelpulvers enthaltene Menge des Emulsins vollkommen hin, um die Spaltung des gesammten, in der Lösung enthaltenen Amygdalins zu bewerkstelligen. Nach beendeter Maceration wird die Destillation bei gelindem Feuer vorgenommen. Um ein möglichst blausäurehältiges Präparat zu erhalten, darf die Destillation weder zu rasch noch auch zu langsam durchgeführt werden, denn in beiden Fällen wird der Blausäuregehalt vermindert. Die Menge des zu gewinnenden Destillates soll so gross sein, dass in 1000 Theilen 1 Theil Cyan enthalten ist. Da die bitteren Mandeln ungefähr 3 Procent Amygdalin enthalten, welches wieder 5·9 Procent seines Gewichtes Blausäure bildet, so müsste nach der Vorschrift der Pharmacopoe, bei Verarbeitung von 800 Grammen Mandeln und Gewinnung von 1000 Grammen Destillat, letzteres einen Blausäuregehalt von 1·417 pro Mille haben. Da indess die bitteren Mandeln nicht immer einen gleich hohen Amygdalingehalt besitzen, andererseits die Spaltung des Amygdalins nicht immer eine vollständige ist und bei der Destillation auch verlustbringende Vorgänge stattfinden können, so bleibt der Blausäuregehalt meist hinter dem theoretischen zurück. Man pflegt in der Regel so viel Destillat zu sammeln, als dem Gewichte nach ursprünglich bittere Mandeln in Arbeit genommen wurden. Den Nachlauf verwendet man zur allfällig nöthigen Verdünnung.

Diese Pettenkofer'sche Methode zur Bereitung des Bittermandelwassers hat den schon früher erwähnten Vortheil, dass nach derselben nur ein geringer Theil des Mandelpulvers in die Destillirblase zu gelangen braucht, wodurch das Anbrennen leicht hintanzuhalten ist. Da ferner durch das Eintragen des Mandelpulvers in siedendes Wasser, die Eiweissstoffe sofort coagulirt werden, so wird auch das bei Beginn der Destillation so häufig störend auftretende Aufschäumen des Blaseninhaltes vermindert. Hingegen wird der Angabe, dass nach dieser Methode ein blausäurehältigeres Product erhalten wird, mehrseitig widersprochen.

Andere Darstellungsarten.

Es ist dieses Darstellungsverfahren nur von der Pharm. Austr., Hung. und Rom. vorgeschrieben, während die Germ. und mit ihr die meisten anderen Pharmacopoeen einfach die Destillation des mit Wasser angerührten und macerirten Mandelpulvers vornehmen lassen.

Hat man einen Dampfapparat zur Verfügung, so geht die Darstellung nach letzterer Methode auch am einfachsten vor sich. Das entölte Mandelpulver wird in diesem Falle mit der zehnfachen Menge destillirten Wassers angerührt, in das Einsatzgefäss des Dampfapparates gebracht und nach 12—24 stündiger Maceration durch Einleiten von Dampf der Destillation unterworfen. Eine der Destillation vorhergehende mehrstündige Maceration schreiben mit Ausnahme der Suec. sämmtliche Pharmacopoeen vor, und müssen wir hier hervorheben, dass der eigenen Erfahrung nach, bei zwölfstündiger Maceration die blausäurereichsten Destillate erhalten wurden.

Dem entgegen hält Hirsch eine 1—2 stündige Maceration für hinreichend, sofern nur das Mandelpulver genügend fein war.

Die Pharm. U. S. lässt das Bittermandelwasser einfach durch Lösen von 1 Theil nicht rectificirtem blausäurehältigem Bittermandelöl in 999 Theilen Wasser darstellen, die Norv. löst 4 Theile blausäurefreies Bittermandelöl und 50 Theile 2 procentiger Blausäure in 146 Theilen Alkohol und 520 Theilen Wasser. Aehnliche Mischungen scheinen auch unter der Handelswaare vorzukommen.

Eigenschaft und Zusammensetzung.

Das Bittermandelwasser stellt eine schwach milchig trübe Flüssigkeit dar, welche nach Bittermandelöl und Blausäure riecht und einen etwas brennenden Geschmack besitzt. Die milchige Trübung ist namentlich bei frisch bereitetem Wasser in Folge der feinen Vertheilung des Bittermandelöles eine namhafte

und pflegt erst nach einiger Zeit geringer zu werden. Um diesem Uebelstande abzuhelfen und das Bittermandelöl vollständig in Lösung zu bringen, setzen viele Pharmacopoeen, mit ihnen die Hung. und Germanica, theils vor, theils nach der Destillation 10—20 Procent Alkohol zu. Ein vor der Destillation gemachter Alkoholzusatz hat gleichzeitig den Vortheil, das bei Beginn der Destillation auftretende Aufschäumen zu verhindern. Ein durch Destillation gewonnenes Bittermandelwasser muss auch nach der Ausfällung der Blausäure mit Silbernitrat den charakteristischen Geruch nach Bittermandelöl beibehalten. Ist dieses nicht der Fall, so hat man es mit einer einfachen Lösung von Blausäure zu thun.

Seiner Zusammensetzung nach besteht das Bittermandelwasser aus geringen Mengen freien Cyanwasserstoffes, die Hauptmenge des letzteren ist jedoch, mit Benzaldehyd gebunden, als Cyanbenzaldehyd vorhanden. Ferner enthält dasselbe geringe Mengen freien Benzaldehyds und ebenso geringe Mengen bereits bei der Destillation gebildeten Cyanammoniums. Als Umsetzungsproducte können darin nach längerer Aufbewahrung vorkommen: Ammonformiat, Benzoësäure, Benzoin und Benzimid. Es sind auch jeder dieser Körper bereits im Bittermandelwasser nachgewiesen worden, als Träger der arzneilichen Wirkung sind jedoch der Benzaldehyd und der Cyanwasserstoff zu betrachten.

Dass bei längerer gegenseitiger Einwirkung der erstgenannten Körper, sowie durch deren Oxydation leicht eine Reihe zum Theile in Wasser unlöslicher Zersetzungsproducte entstehen können, ist einleuchtend und ist dadurch die Anwesenheit von Benzoësäure, Benzoin, Benzimid etc. im Bittermandelwasser erklärt.

Versetzt man Bittermandelwasser, welches durch Destillation hergestellt ist, mit Silbernitratlösung, so entsteht nur ein geringer Niederschlag von Cyansilber, welcher zum grössten Theil durch den im freien Zustande vorhandenen Cyanwasserstoff gebildet wird. Spuren davon können auch von vorhandenem Cyanommonium herstammen. Die Menge des durch Silberlösung direct fällbaren Cyanwasserstoffs schwankt nach den bisherigen Angaben zwischen 0·01—0·05 Procent, und hängt die Menge desselben vom Alter wie von der Bereitungsweise des Bittermandelwassers ab. Aeltere, sowie durch sehr rasche Destillation gewonnene Wässer enthalten grössere Mengen davon als frisch und langsam destillirte. Ein künstlich durch Lösung von Blausäure bereitetes Wasser hingegen enthält den ganzen Cyanwasserstoff in durch Silbernitrat direct fällbarer Form. Um die Gesammtmenge der Cyanwasserstoffsäure durch Silbernitrat zu fällen, muss man das Bittermandelwasser zuerst mit Ammoniak versetzen, dann Silbernitrat im Ueberschusse hinzusetzen und schliesslich mit Salpetersäure ansäuern. Dabei bildet sich in erster Linie Cyanammonium neben freiem Benzaldehyd $(C_6H_5\,COH + HCN) + NH_3 = NH_4\,CN + C_6H_5\,COH$. Cyanammonium und Silbernitrat setzen sich zu Cyansilber und Ammoniumnitrat um: $NH_4\,CN + AgNO_3 = AgCN + NH_4\,NO_3$.

Das gebildete Cyansilber bleibt in der ammoniakalischen Flüssigkeit in Lösung und wird erst durch Ansäuern mit Salpetersäure ausgefällt.

Bei der Prüfung des Bittermandelwassers begnügt sich die Pharmacopoe, da selbe eine Bereitungsvorschrift angibt, mit der Bestimmung des vorgeschriebenen Blausäuregehaltes mittelst volumetrischer Kupfersulfatlösung. Da jedoch solcherart ein künstlich durch Lösung von Blausäure hergestelltes Wasser nicht erkannt wird, so ist es bei der Handelswaare empfehlenswerth, mit Silbernitrat auf eine derartige Fälschung zu prüfen. Ein durch Destillation gewonnenes Bittermandelwasser wird, wie schon früher erwähnt, durch Silbernitrat allein nur schwach getrübt. Die Pharmacopoe-Commission des Deutschen Apothekervereines lässt diese Prüfung wie folgt vornehmen: „10 Gramme Bittermandelwasser, mit 1 Cubikcentimeter Zehntelnormalsilberlösung und einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, müssen ein Filtrat geben, welches durch Silbernitrat nicht sofort verändert wird.“ Auf diesem Wege wird nicht allein die richtige Beschaffenheit eines vorschriftsmässig gewonnenen Bittermandelwassers erkannt, sondern auch gefunden, ob das Wasser nicht durch

Prüfung.

Lösen von Blausäure und Benzaldehyd dargestellt oder durch Zusatz von Chloriden in seinem Gehalte scheinbar richtig gestellt worden ist.

Zur Prüfung auf Nitrobenzol kocht man das Bittermandelwasser mit Kalilauge. Bei Gegenwart von ersterem entsteht eine gelbe Färbung. Versetzt man ferner beiläufig 20 Cubikcentimeter des zu prüfenden Wassers mit etwas Salzsäure und metallischen Zink, so wird bei Gegenwart von Nitrobenzol letzteres zu Anilin reducirt. Setzt man nach Beendigung der Wasserstoffgasentwicklung etwas Bleichkalklösung hinzu, so entsteht nach kurzer Zeit eine lebhaft rothe Färbung. Von Metallen muss das Bittermandelwasser frei sein und darf daher durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Was die Bestimmung des Cyanwasserstoffgehaltes nach Vorschrift der Pharmacopoe betrifft, so misst man einfach 25 Cubikcentimeter Bittermandelwasser in ein Becherglas, versetzt mit 5 Cubikcentimeter Ammoniak, und lässt aus einer Burette so lange von der vorgeschriebenen volumetrischen Kupfersulfatlösung zufliessen, bis ein Tropfen des letzteren eine dauernd blauviolette Färbung hervorruft. Da die Stärke der Kupfersulfatlösung derart gewählt ist, dass 1 Cubikcentimeter derselben genau 1 Milligramm Cyanwasserstoff anzeigt, so wird man bei einem vorschriftsmässigen Wasser bis zum Auftritt der Blaufärbung genau so viel Cubikcentimeter Kupferlösung hinzusetzen müssen, als Cubikcentimeter Bittermandelwasser zur Titration verwendet wurden. Ein kleiner Uebelstand macht sich bei der Titration nach der Pharmacopoe geltend, indem durch die bedeutende Verdünnung der Kupfersulfatlösung der genaue Punkt der Farbenwandlung in Blau schwer zu erkennen ist. Man verwendete deshalb früher zu diesem Zwecke die concentrirtere Zehntelnormallösung.

(Betreffs des bei der Titration vorsichgehenden chemischen Processes, sowie wegen Berechnung eines allfällig zu verdünnenden Wassers vergleiche Bd. III, p. 29 und 232.)

Einige Pharmacopoeen, wie die Dan. Fenn. Neerl. und Now. bestimmen den Cyangehalt nach der Methode von Liebig. Dabei wird das mit Aetzkali versetzte Bittermandelwasser mit einer Zehntelnormalsilbernitratlösung titrirt. Es zeigt hiebei 1 Aequivalent Silberlösung, 2 Aequivalente Cyanwasserstoffsäure an. Ist das Bittermandelwasser trübe, so kann diese Methode nicht angewendet werden.

Pharm. Germ. und Hung. lassen die Cyanbestimmung nach der Methode von Vielhaber vornehmen. Man versetzt eine bestimmte Menge Bittermandelwasser mit etwas Magnesiumhydroxyd (2—3 Gramme auf 50 Cubikcentimeter), lässt einige Minuten stehen, fügt einige Tropfen Kaliumchromatlösung als Indicator hinzu und titrirt mit Zehntelnormalsilbernitrat, bis der entstehende rothe Niederschlag von Chromsilber nicht mehr verschwindet. Hiebei zeigt 1 Aequivalent Silbernitrat 1 Aequivalent Cyanwasserstoffsäure an. Da bei dieser Methode allfällig vorhandene Chlorverbindungen in gleicher Weise, wie Cyan, das Silbernitrat binden, so muss man, um diesen Fehler auszuschliessen, sich vorerst von der Abwesenheit von Chloriden überzeugen. Diese Prüfung geschieht am einfachsten in der Weise, dass man einige Cubikcentimeter Bittermandelwasser mit etwas Silbernitratlösung versetzt und zu der trüben Mischung vorsichtig das gleiche Volumen concentrirter Schwefelsäure hinzufügt. Bei Abwesenheit von Chlorverbindungen wird die noch heisse Lösung vollkommen klar. Nach dem Erkalten scheidet sich bei zu grossem Silberzusatz auch aus der chlorfreien Flüssigkeit ein Niederschlag ab, der jedoch aus schwefelsaurem Silber besteht. Ph. Hung. lässt zum Nachweise von Chlorverbindungen 10 Gramme Bittermandelwasser mit 0·1 Gramm reinen kohlensauren Kalk eintrocknen und glühen. Der Glührückstand darf nach dem Lösen in Salpetersäure durch Silbernitrat kaum wahrnehmbar getrübt werden.

Aqua Laurocerasi. Kirschlorbeerwasser. Eau distillée de laurier-cerise. Cherry-Laurel-Water.

Darstellung. Zu dessen Darstellung werden frische, zerschnittene und in einem steinernen Mörser zerstossene Kirschlorbeerblätter mit ungefähr der dreifachen Gewichtsmenge

Wasser in eine Destillirblase gebracht und bei gelindem, freien Feuer oder mittelst Einleiten von Dampf der Destillation unterworfen. Eine vorhergehende Maceration wird zwar von einigen Pharmacopoeen vorgeschrieben, ist jedoch hier nicht erforderlich. Nach den Untersuchungen von Soubeyran und Brocher geben im Monate Juli und August gesammelte Blätter die blausäurereichsten Destillate, daher es am zweckmässigsten ist, die Destillation zu dieser Zeit vorzunehmen. An Destillat ist annähernd die gleiche Menge zu sammeln, als man Blätter in Arbeit genommen hat. Dasselbe wird wiederholt kräftig geschüttelt, um das überschüssige ätherische Oel möglichst in Lösung zu bringen, dann filtrirt und im Filtrate die Menge der Blausäure in gleicher Weise wie beim Bittermandelwasser bestimmt.

Die Kirschlorbeerblätter enthalten ein dem Amygdalin sehr nahestehendes Glycosid, das Laurocerasin, welches ähnlich wie jenes, durch ein aus besonderen Zellen austretendes Ferment, unter Bildung von Cyan-Benzaldehyd gespalten wird. Beim Trocknen der Blätter scheint das Ferment seine Wirkung zum grössten Theil einzubüssen, da trockene Blätter ein Destillat liefern, welches wenig Blausäure und kein ätherisches Oel enthält. Wird hingegen aus trockenen Blättern des Laurocerasin mittelst Alkohol in Lösung gebracht und unterwirft man die alkoholische Lösung unter Zusatz von Mandelemulsion der Destillation, so erhält man ein an Bittermandelöl reiches, jedoch verhältnissmässig an Blausäure armes Destillat.

Das Kirschlorbeerwasser stellt eine klare oder schwach trübe Flüssigkeit dar, welche einen, dem Bittermandelwasser ähnlichen, jedoch damit nicht vollkommen gleichen Geruch und Geschmack besitzt. Der Geruch nach Bittermandel- bezüglich Kirschlorbeeröl darf nicht verschwinden, wenn man die Blausäure mit Silbernitrat ausgefällt hat, widrigenfalls man es mit einem Kunstproducte zu thun hat. Gegen Schwefelwasserstoff muss sich dasselbe indifferent verhalten. Die Prüfung auf Nitrobenzol, sowie die Bestimmung des Blausäuregehaltes, ist in derselben Weise wie beim Bittermandelwasser durchzuführen. Zur Unterscheidung des Kirschlorbeerwassers vom Bittermandelwasser sind bis jetzt keine verlässlichen Methoden bekannt, obwohl geringe Unterschiede vorhanden sein mögen, da sich auch die betreffenden ätherischen Oele zu einzelnen Reagentien verschieden verhalten. So gibt beispielsweise Bittermandelöl beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Benzoin, während dieses beim Kirschlorbeeröl nicht der Fall ist. Es liegt übrigens zur Aufsuchung von Unterscheidungsmerkmalen bis jetzt keine dringende Nothwendigkeit vor, da beide Wässer das gleiche wirksame Princip und den gleichen Blausäuregehalt enthalten.

Eigenschaften und Prüfung.

Axungia Porci. Schweinefett. Axonge; Graisse de porc. Prepared lard.

Zur Darstellung des officinellen Präparates lässt die Pharmacopoe das käufliche Schweineschmalz mit Wasser schmelzen, und nach dem Waschen das dem Fett anhängende Wasser durch ständiges Rühren, bei einer 100^0 kaum übersteigenden Temperatur, also am zweckmässigsten am Wasserbade, entfernen.

Dieses von der Pharmacopoe gewählte Reinigungsverfahren kann jedoch unmöglich als ein zweckentsprechendes bezeichnet werden. Durch das Schmelzen mit Wasser wird dem Fett eine bedeutende Menge von Feuchtigkeit incorporirt, welche, soll das Product haltbar sein, unbedingt vollkommen entfernt werden muss. Dieses gelingt jedoch nur durch längeres Erhitzen und Rühren am Wasserbade. Dass aber eine solche Procedur sicherlich dazu beiträgt, dass selbst ein ursprünglich tadelloses Fett durch den reichlichen Luftzutritt bei erhöhter Temperatur Sauerstoff aufnimmt, d. i. ranzig wird, ist einleuchtend. Wenn man ferner berücksichtigt, welchen Verfälschungen und Verunreinigungen die Handelswaare ausgesetzt ist, so kann man der Pharmacopoe umso weniger zustimmen, dass sie aus dieser das officinelle Präparat darstellen lässt. Durch die Parmacopoevorschrift wird nicht einmal ursprünglich gutes, geschweige denn minderwerthiges oder in dem Verdachte einer Fälschung stehendes Fett verbessert.

Für pharmaceutische Zwecke eignet sich nur ein aus frischem Netz- und Nierenfett selbst ausgelassenes Fett.

Zu diesem Zwecke wird am besten das von im Winter oder Frühjahr frisch geschlachteten Schweinen entnommene Netz- und Nierenfett mit Wasser sehr gut abgewaschen, das Wasser so gut als möglich durch Abtupfen mit reinen Tüchern oder Filtrirpapier entfernt und das Fett zu einem gleichmässigen, feinen Brei umgewandelt.

Dieses gelingt entweder durch vorhergehendes Zerschneiden in kleine Würfel und darauffolgendes Zerstossen im Marmormörser oder am einfachsteu und schnellsten mittelst einer Fleischhackmaschine. Dieser Brei wird nun ohne Wasserzusatz in eine Porzellanschüssel oder einen blank gescheuerten oder emaillirten Eisenkessel gebracht und auf dem Wasserbade geschmolzen. Andere Metallgefässe, namentlich solche von Kupfer, oder poröse Thongefässe sind für diese Operation nicht zu verwenden.

Ist das Fett aus dem Zellgewebe ausgeschmolzen und alle Feuchtigkeit entfernt, was am schnellsten durch einen Zusatz von Natrium sulf. dilaps. bewerkstelligt wird, so colirt man dasselbe durch ein reines Leinentuch in das zur Aufbewahrung bestimmte Gefäss, welches aus Porzellan oder blankem Weissblech sein soll. Behälter aus Holz oder ordinäre Töpferwaare sind für die Aufbewahrung nicht geeignet. Das colirte Fett ist bis zur völligen Erkaltung von Zeit zu Zeit umzurühren, damit es von gleichmässiger Beschaffenheit ist. Geschieht dieses nicht, so scheidet sich das Fett in einen festeren und weicheren Theil und wird körnig.

Eigenschaften und Zusammensetzung. So gewonnenes Schweinefett stellt eine weisse, vollkommen gleichmässige, salbenartige Masse dar, die nahezu geruchlos ist und einen süsslichfetten Geschmack besitzt. Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht es aus den neutralen Glycerinäthern der Oleïn-, Palmitin- und Stearinsäure, enthält aber immer auch, selbst in ganz frischem Zustande, Spuren von freien Fettsäuren. Nach Braconot betragen die festen Fette 62 Procent, die flüssigen 38 Procent. Dieses Verhältniss ist jedoch kein constantes und wechselt je nach Race, Fütterung, Zeit der Gewinnung, und je nachdem das Fett vom Speck oder von den inneren Organen, vom Netz und von den Nieren gewonnen wurde. Letzteres Fett ist consistenter. Der Schmelzpunkt schwankt zwischen 31—48° C. in Folge des verschiedenen Gehaltes an Oleïnen. Der Schmelzpunkt des reinen Nierenfettes liegt meistens zwischen 40—44°. Bei sonst gleicher Qualität ist das Fett von höherem Schmelzpunkte vorzuziehen. Ebenso schwankt das specifische Gewicht, welches bei 15° C. 0·929—0·942 und bei 90° C. zwischen 0·892—0·899 beträgt.

Prüfung. Die Prüfung des Schweinefettes nach der Pharmacopoe beschränkt sich auf die Forderung, dass heisser Weingeist, mit Schweinefett geschüttelt und nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, auf Reagenspapier keine Aenderung bewirke. Da, wie früher erwähnt, selbst ganz frisches Schweinefett Spuren freier Fettsäuren enthält, so könnte bei höchst empfindlichem blauen Lackmuspapier eine Röthung desselben eintreten. Das gewöhnliche Lackmuspapier zeigt jedoch meist diese geringen Mengen der freien Fettsäuren nicht an. Löst man jedoch einige Gramme Fett in vollkommen säurefreiem Aether und titrirt nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit alkoholischer Kalilauge, so erfordert je 1 Gramm 0·6—1·5 Milligramme KOH zur Neutralisation der freien Fettsäuren.

Die weitere Prüfung geschieht wie folgt: In einem Proberohr im Wasserbade geschmolzen, sei das Fett vollkommen klar und farblos und in Aether oder Petroläther vollkommen klar löslich. 1—2 Gramme mit heissem destillirten Wasser geschüttelt und durch ein nasses Filter filtrirt, geben eine Flüssigkeit, welche weder alkalisch reagirt (auf zur Erhöhung der Weisse zugesetzte Alkalien), noch durch Silbernitrat verändert wird (Kochsalz.) Eine weitere Probe mit heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure geschüttelt, gebe ein Filtrat, welches nach dem Neutralisiren mit Ammon durch Schwefelwasserstoff nicht verändert wird oder höchstens geringe Grünfärbung zeigt (Metalle.) Ferner soll 1 Gramm Schweinefett mit 0·5 Aetzkali und 5 Cubikcenti-

meter Alkohol im Wasserbade verseift, eine in destillirtem Wasser klar lösliche Seife geben (Mineralfette).

Da käufliches, namentlich amerikanisches Fett sehr häufig mit Baumwollsamenöl gefälscht wird, so ist auch auf einen solchen Zusatz zu prüfen. Man kocht zweckmässig nach Ritsert gleiche Volumtheile Fett mit einer Lösung von 2 Procent Silbernitrat und 0·5 Procent Salpetersäure in Alkohol durch 5—8 Minuten. Bei Gegenwart von Baumwollsamenöl färbt sich das Gemenge gelb-graugrün bis braun, je nach der Menge der Beimengung. Unterwirft man Schweinefett den jetzt bei der Analyse der Fette (vgl. dieses Capitel) gebräuchlichen quantitativen Reactionen, so erhält man dabei folgende Zahlen:

Säurezahl.......	0·6 — 1·5
Verseifungszahl..	195·3 —196·6
Jodzahl........	49·0 — 63·0
Hehner'sche Zahl	96·15
Reichert'sche Zahl	0·17.

Betreffend der Jodzahl wäre noch zu bemerken, dass nach den Untersuchungen von Dieterich ein aus Nierenfett ausgelassenes Schmalz Jodzahlen gibt, welche zwischen 49—52 schwanken, während aus Speck ausgelassenes Fett höhere Jodzahlen 59—63 gibt.

Axungia Porci benzoata. Benzoëhältiges Schweinefett. Axonge benzoïnée. Benzoated Lard.

Da die Haltbarkeit des selbst sorgfältigst bereiteten Schweinefettes nur eine beschränkte ist, hat man versucht, durch Benzoëzusatz diesen Salbenkörper haltbarer zu machen, was auf solche Art auch thatsächlich gelingt. Die verschiedenen Pharmacopoeen welche diese Salbengrundlage aufgenommen haben, lassen verschiedene Mengen Benzoëpulver, u. zw. 2, 2·5, 3 und 4 Procent mit dem Schweinefett 2—3 Stunden im Wasserbade digeriren. Ph. Gall. lässt zu gleichem Zwecke 5 Theile Benzoëtinctur mit 1000 Theilen geschmolzenem Fett bis zum Erkalten mischen. Die Ph. Fenn. schliesslich ersetzt das Benzoëfett durch Adeps curatus, welches durch Zusammenschmelzen von 1 Theil Perubalsam mit 48 Theilen Fett und nachträgliches Coliren hergestellt wird.

Zur Darstellung des Präparates ist nicht viel zu erwähnen. Die gepulverte Benzoë wird mit dem frischen Schweinefett 2 Stunden im Wasserbade unter öfterem Umrühren digerirt und hierauf durch ein dichtes Leinentuch colirt oder mittelst des Dampftrichters filtrirt; hierauf wird bis zum völligen Erkalten, behufs Erhaltung einer gleichmässigen Consistenz, öfters umgerührt.

Die Aufbewahrung hat in derselben Weise, wie bei reinem Schweinefett zu geschehen. Ph. U. S. lässt bei der Darstellung das grob gepulverte Benzoëharz in einen Mousselinbeutel einbinden und so mit dem Fett digeriren. Zweckmässiger erscheint uns der mancherseits geübte Zusatz von entwässertem Glaubersalz (die gleiche oder doppelte Menge der zugesetzten Benzoë), welcher die Feuchtigkeit vollkommen entfernt und das Zusammenschmelzen der Benzoë zum grossen Theil verhindert.

Das officinelle Präparat ist von weisser oder kaum gelblicher Farbe und von angenehmem benzoëartigem Geruche. In seinen Eigenschaften stimmt es mit dem reinen Schweinefett vollkommen überein, nur enthält dasselbe grössere Mengen freier Säure, welche zum grössten Theil aus Benzoësäure besteht. So zeigte beispielsweise frisches, zur Darstellung des Benzoëfettes benutztes Schweinefett die Säurezahl 0·6, d. h. 1 Gramm desselben erforderte 0·6 Milligramme KOH zur Neutralisation der freien Fettsäure. Nach Digestion mit 4 Procent Benzoëharz war die Säurezahl 1·2, bei 5 Procent Benzoëzusatz die Säurezahl gleich 1·5 und bei 10 Procent Benzoëzusatz die Säurezahl 3·0. Aus diesen Zahlen berechnet sich der Gehalt an Benzoësäure mit 0·2—0·6 Procent. Dieser Gehalt an Benzoësäure, möglicherweise auch an Benzoë-

harz, bedingt auch in einigen Fällen die reizende Wirkung des Benzoëfettes, weshalb dessen Anwendung für Augensalben weniger geeignet erscheint.

Cerata. Wachssalben. Cérats. Cerates.

Unter Ceraten versteht man solche Arzneiformen zum äusserlichen Gebrauche, die ihrer Zusammensetzung nach zum grössten Theile aus Wachs und Oel bestehen, und ihrer Consistenz nach die Mitte zwischen den weichen Salben und harten Pflastern einnehmen. Man pflegt sie gewöhnlich in Tafelform zu bringen, obwohl auch in manchen Fällen die Stangenform beliebt wird. Einzelne Pharmacopoeen, wie die Belgic., Gall., Hisp., U. S., haben noch eine erkleckliche Anzahl dieser Arzneiformen officinell vorgeschrieben, während die österreichische Ph. sich mit dem Ceratum cetacei und C. fuscum begnügt, was nur zu billigen ist.

Was die Darstellung der Cerate betrifft, so werden die vorgeschriebenen Fettkörper am besten in vollkommen gereinigtem Zustande, um das nachträgliche Coliren zu umgehen, bei gelinder Wärme geschmolzen, wobei man zweckmässig die schwerer schmelzbaren Stoffe zuerst zum Schmelzen bringt. Flüchtige Substanzen, wie Campher oder ätherische Oele, werden erst unmittelbar vor dem Ausgiessen zugesetzt, Pulver zuerst mit Oel verrieben. Das Ausgiessen in Tafelform kann auf zweierlei Art geschehen. Zuerst stellt man sich mit Hilfe einer Libelle eine vollkommen horizontale Ebene her, am besten eine Marmorplatte, und bringt auf diese nach alter Art eine Papierkapsel, in welche man eine vorher als zweckmässig erprobte, gewogene oder gemessene Menge der flüssigen, jedoch nicht mehr heissen Ceratmasse eingiesst. Sobald die Ceratmasse zu stocken beginnt, was am sichersten durch Mattwerden der Oberfläche kenntlich wird, bringt man sofort eine in die Papierkapsel passende Blechform ein, welche die Masse in entsprechende Tafeln theilt und lässt erkalten. Cerate, welche sich von der Papierkapsel schwer loslösen, wie Cerat. fusc. oder C. citr., giesst man in Kapseln aus Paraffinpapier aus.

Neuerer Zeit pflegt man auch die tafelförmigen Cerate in Blechformen auszugiessen, welche durch Rippen in Quadrate getheilt sind. Damit die darin dargestellten Cerate Glanz und ein schönes Aussehen erhalten, ist es nothwendig, selbe in der Form 24 Stunden erkalten zu lassen. Bei Cerat fusc. oder Cerat. citrin., die in der Blechform gleichfalls ankleben, pflegt man vor dem Ausgiessen die Form entweder mit Seifengeist auszupinseln und trocknen zu lassen, oder mit Staniol auszukleiden.

Ceratum Cetacei. Walrath-Cerat. Cérat de Blanc de Balaine. Spermaceti Cerate.

Da zur Darstellung dieses Cerates nichts zu bemerken ist und sich selbe aus dem Vorhergehenden von selbst ergibt, so sei hier nur die Prüfung desselben berücksichtigt, um zu zeigen, wie die neueren Methoden der Fettanalyse geeignet sind, über die vorschriftsmässige Zusammensetzung auch solcher Präparate Aufschluss zu geben. Unterzieht man das Walrathcerat der von Hübl für das Wachs (siehe dieses) vorgeschlagenen Prüfung, so kommt man zu Resultaten, welche die vorschriftsmässige Zusammensetzung des Cerates bestätigen und eine allfällige gröbere Substituirung
Prüfung. auf das Bestimmteste erkennen lassen. Es werden zu diesem Zwecke 2—3 Gramme Cerat in einem weithalsigen Kolben genau abgewogen und unter Zusatz von circa 20 Cubikcentimeter vollkommen säurefreiem Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Zusatz von etwas Phenolphtaleïn wird mit titrirter alkoholischer Kalilauge (circa halbnormal) bis zur eintretenden Rothfärbung titrirt. Die verbrauchte Menge Kalihydrat wird für 1 Gramm Cerat berechnet und gibt, in Milligrammen ausgedrückt, die „Säurezahl". Hierauf werden zu derselben Masse 25 Cubikcentimeter der alkoholischen Kalilauge zugesetzt und auf dem Wasserbade bis zur vollkommenen Verseifung der Substanz erhitzt, was eine halbe bis drei Viertelstunden erfordert. Hierauf wird mit circa halbnormaler Salzsäure bis zur Entfärbung zurücktitrirt. Die Menge

des verbrauchten Kalihydrates, für 1 Gramm der angewandten Substanz berechnet und in Milligrammen ausgedrückt, gibt die „Esterzahl". Die Summe der Säure und der Esterzahl gibt die „Verseifungszahl", welche, wie leicht erklärlich, auch direct ermittelt werden kann.

Das officinelle Walrathcerat besteht aus gleichen Theilen weissen Wachs, Walrath und Mandelöl. Ersteres hat nach den Untersuchungen von Hübl, die auch schon vielseitig, so auch von uns bestätigt wurden, die Säurezahl 19—21, die Esterzahl 73—76 und die Verseifungszahl 92—97. Walrath hat keine Säurezahl, und die Ester- und Verseifungszahl 108—112, Mandelöl hat die Säurezahl 3 und die Verseifungszahl 195. Da das officinelle Cerat aus gleichen Theilen dieser Substanzen zusammengesetzt ist, so berechnet sich für dasselbe die Säurezahl mit 7·3—8, die Esterzahl mit 125·3—127, die Verseifungszahl mit 132·6—135. Ein nach Vorschrift dargestelltes Cerat zeigt bei obiger Untersuchung auch analoge Zahlen, und ist höchstens bei der Säurezahl eine Erhöhung bis 9 zu gestatten. Wäre beispielsweise zur Darstellung statt Bienenwachs Japanwachs verwendet worden, so wäre die Säurezahl auch 7, die Esterzahl jedoch 168, da die Esterzahl des Japanwachses 200 ist. Bei Verwendung von Ceresin statt Wachs wäre die Säurezahl 1 und die Esterzahl 101. Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, dass dieser Prüfungsmodus über die vorschriftsmässige Bereitung des Walrathcerates hinreichenden Aufschluss gibt. Blosse Substituirungen des Mandelöles mit Oliven-, Sesam- oder Arachisöl würden durch diese Prüfung nicht erkannt, da die Verseifungszahlen dieser Oele annähernd gleich gross sind. Wird jedoch ein mit Mandelöl bereitetes Cerat in einem Proberohre geschmolzen und mit annähernd dem halben Volumen einer Mischung von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und Wasser geschüttelt, so scheidet sich nach kurzer Zeit die Säureschichte am Boden der Eprouvette vollkommen farblos ab, wogegen selbe bei Verwendung der obengenannten Oele gelb oder röthlich ist.

Emplastra. Pflaster. Emplâtres. Plasters.

Der Verbrauch an Pflastern hat in den letzteren Jahren in den Apotheken bedeutend zugenommen, und sind es namentlich die gestrichenen Pflaster, welche in der modernen Dermatotherapie zur ausgedehnten Anwendung gelangen. Dieser Umstand sollte auch von Seite des Apothekers entsprechend gewürdigt und der Darstellung der Pflaster jene Sorgfalt gewidmet werden, welche selbe erfordert, um schliesslich Präparate zu erhalten, die den Anforderungen des Arztes wie des Patienten vollkommen entsprechen.

Die neue Pharmacopoe hat auch die Zahl der officinellen Pflaster beibehalten, obwohl dieselbe noch immer nicht die Reihe der häufig angewandten Pflaster erschöpft.

Bei den meisten derselben wurden die Bereitungsvorschriften im Vergleiche zu denen der Edit. VI geändert, und wird man auch darauf die gebührende Rücksicht nehmen müssen.

Was die Arten der Pflaster betrifft, welche zur allgemeinen Anwendung gelangen, so kann man dieselben ihrer hauptsächlichsten Zusammensetzung nach in Bleipflaster, Harzpflaster, Wachspflaster und die neuester Zeit eingeführten Kautschukpflaster eintheilen.

Diese Eintheilung bezieht sich jedoch nur auf die Pflasterbasis, und je nachdem man derselben verschiedene Arzneikörper zusetzt, entstehen Quecksilber-, Canthariden-, Kräuter-, Jodoform-, Salicylpflaster etc. Sämmtliche Pflasterarten stellen Arzneiformen dar, welche zum äusserlichen Gebrauche bestimmt und ihrer Consistenz nach, härter als die Salben sind. Selbe sollen ein gleichförmiges, nicht bröckliges oder krümliches Aussehen haben, beim Kneten zwischen den Fingern erweichen und sich auf Leinwand oder Leder derart streichen lassen, dass sie auf die Haut aufgelegt gut ankleben. Ferner sollen die Pflaster nicht ranzig riechen, nicht schimmeln und

in ihrer Masse keine mechanischen Verunreinigungen zeigen. Ihre Darstellung hat nach den vorgeschriebenen Vorschriften zu geschehen, und muss namentlich der Gehalt an wirksamen Stoffen der Pharmacopoevorschrift genau entsprechen.

Bereitung. Bei der Darstellung werden die schwerer schmelzbaren Substanzen zuerst, und zwar entsprechend verkleinert, geschmolzen. Als Gefässe eignen sich hiezu vorzüglich blank gescheuerte Kupfer- oder Eisenkessel. Das Schmelzen hat unter häufigem Umrühren entweder im Wasserbade, oder bei den schwerer schmelzbaren Harzen etc., über freiem jedoch gelindem Feuer zu geschehen. Campher, Terpentin, ätherische Oele und Perubalsam sind der Masse zuletzt, ersterer fein verrieben oder in Oel gelöst zuzusetzen.

Es ist zweckmässig, namentlich bei der Darstellung kleiner Pflastermengen, alle zur Herstellung nothwendigen Ingredienzien im vollkommen reinen, respective gereinigten Zustande zu verwenden, um ein Coliren der Pflastermasse, welche langwierig und mit bedeutendem Materialverlust verbunden ist, zu umgehen. Bei Darstellung grösserer Pflastermengen ist jedoch ein Coliren unbedingt geboten. Am zweckmässigsten geschieht dieses durch zwei über ein Tenakel gespannte Lagen von dichtem Organtin, zwischen welche eine Lage von Hanfwerg ausgebreitet ist.

Pflanzenpulver, welche den Pflastern beizumengen sind, müssen sehr fein gepulvert und vollkommen trocken sein, damit man der Schimmelbildung möglichst vorbeugt. Man übertrocknet daher dieselben unmittelbar vor der Verwendung im Trockenschrank und siebt dann dieselben unter beständigem Rühren in die geschmolzene Pflastermasse ein. Dieterich hingegen empfiehlt, die Pulver der narkotischen Kräuter mit der Hälfte Alkohol und einigen Tropfen Ammoniak zu befeuchten, 12 — 24 Stunden stehen zu lassen, hierauf das feuchte Pulver in die geschmolzene Pflastermasse einzutragen, im Dampfbade 2 Stunden zu erwärmen und dann bis zum völligen Erkalten mit dem Pistill auszurühren. Durch das Befeuchten mit Alkohol soll die Extraction begünstigt werden, wie auch die Pflaster eine schönere Farbe und einen stärkeren Geruch bekommen.

Eine besondere Sorgfalt erfordert die Einverleibung von Gummiharzen in Pflastermassen. Die ursprünglichste Art, welche auch die jetzige Pharmacopoe noch beibehalten hat, lässt die Gummiharze mit Wasser zu einer Emulsion vereinen, wenn nöthig, coliren und dann die Masse so lange erwärmen, bis eine Probe nach dem Erkalten fest wird. Ist dieses der Fall, so wird die etwas überkühlte Harzmasse dem überkühlten Pflastergemenge eingerührt. Schneller gelangt man zum Ziele, wenn man die gepulverten Gummiharze mit Terpentin bei gelindem Feuer schmilzt und dann der etwas überkühlten Harzmasse nach und nach und bei stetem Rühren die gleichfalls halb ausgekühlte übrige Pflastermasse beimengt. Am schnellsten und zuverlässigsten jedoch gelingt die Einverleibung der Gummiharze, wenn man zur Darstellung die vorher mittelst Alkohol gereinigten Gummiharze verwendet und diese gleichfalls mit dem Terpentin schmilzt und dann der Pflastermasse zusetzt.

Diese Gummiharze, die auch unter dem Namen Gummiresinae via humida depuratae von einzelnen Firmen in den Handel gebracht werden, werden mittelst heissem Alkohol gereinigt, d. h. von der Gummisubstanz befreit und wird dann die reine Harzlösung durch Destillation vom Alkohol befreit und schliesslich vollkommen ausgetrocknet.

Bei allen Pflastern ist es angezeigt, sobald sämmtliche Bestandtheile beisammen sind, das Rühren mit dem Pistille so lange fortzusetzen, bis die Masse nahezu vollkommen erkaltet ist, worauf dann unverzüglich das Malaxiren und Ausrollen vorzunehmen ist.

Malaxiren der Pflaster. Das Malaxiren wird gewöhnlich auf einem reinen, glatten Brett vorgenommen, welches mit Wasser hinlänglich befeuchtet ist, damit beim Ausstreichen und Kneten mittelst des Handballens die Pflastermasse an das Brett nicht anklebt. Dieterich empfiehlt, zu gleichem Zwecke nasses Pergamentpapier auf ein ebenes Brett auszubreiten und darauf die Manipulation des Malaxirens vorzunehmen.

Ist durch das Malaxiren das Pflaster vollkommen homogen geworden, so wird es in dünne Stangen ausgerollt, die dann in Stücke von bestimmter Grösse getheilt werden. Um dieses in einfachster Weise zu erreichen, nimmt man zum Ausrollen gewogene Pflastermengen, bezeichnet am Malaxirbrett die Länge, bis zu welcher die einzelnen Stangen auszurollen sind und benützt zum Glätten der Pflasterstangen ein Rollbrett, welches ca. handbreit und so lang wie die Pflasterstange selbst ist. Auf der einen Seite ist das Rollbrett vollkommen glatt, auf der anderen Seite sind in gleichen Zwischenräumen, senkrecht auf die Längsaxe, schmale geschärfte Streifen aus Zinkblech eingesetzt, welche 2—3 Millimeter aus dem Brett hervorragen und welche als Messer die vollkommen gleichmässigen Pflasterstangen mit einem Male in gleiche Theile zerschneiden.

Pflaster, welche zur Schimmelbildung neigen, wie namentlich die Kräuterpflaster oder solche, die wie das Seifenpflaster durch Wasseraufnahme schmierig werden, sind mit Olivenöl zu malaxiren, mit dessen Verwendung man jedoch recht ökonomisch umgehen soll.

Streichen der Pflaster.

Eine ganz besondere Sorgfalt und Uebung erfordert das Streichen der Pflaster. Da es namentlich die gestrichenen Pflaster sind, welche heute zu ausgedehnterer Anwendung gelangen, so ist auch auf diese Form besonderes Augenmerk zu verwenden. Nebst der unbedingten manuellen Fertigkeit ist für die gestrichenen Pflaster eine sich besonders eignende Pflastermasse nothwendig, denn nicht jede Pflastermischung, die für die Stangenform geeignet ist, eignet sich auch für ein dauernd gut bleibendes gestrichenes Pflaster. Es sollte auf diesen Umstand namentlich bei Abfassung von Pharmacopoevorschriften besonders Rücksicht genommen werden, denn der Endzweck eines jeden Pflasters ist doch — aufgestrichen zu werden.

Ein den Anforderungen entsprechendes, gestrichenes Pflaster soll gleichmässig aufgetragen sein, bei gewöhnlicher Temperatur kaum kleben und erst bei Körpertemperatur ein gute, längere Zeit anhaltende Klebkraft annehmen. Das Pflaster soll ferner geschmeidig sein und sich den verschiedenen Körpertheilen leicht anschmiegen, die Pflastermasse sich selbst nach längerer Aufbewahrung von dem Stoff nicht ablösen und insbesondere beim Auflegen und nachherigen Abnehmen auf der Wund- oder Körperfläche keine Pflastertheile zurücklassen. Dasselbe soll schliesslich auch einen ästhetisch günstigen Eindruck machen und nett, sauber, die Leinwand von der Pflastermasse nicht durchgeschlagen sein.

Um Alles dieses zu erreichen, ist vor Allem nothwendig, dass die aufzustreichende Pflastermasse die nöthigen Eigenschaften besitzt. Selbe muss unbedingt von Wasser und Glycerin vollkommen frei sein, da im entgegengesetzten Falle das Pflaster im ersten Augenblicke oft gut klebt, in kürzester Zeit jedoch hart und brüchig wird und sich von der Leinwand ablöst.

Ferner soll die Pflastermasse die nöthige Plasticität und Klebkraft besitzen und für längere Zeit auch beibehalten. Dieser Punkt ist es namentlich, welcher oft übersehen wird. Ein Zusatz von Terpentin macht wohl die Pflaster für die erste Zeit gut klebend, hindert aber nicht, dass diese mit der Zeit hart und brüchig werden. Hager hat deshalb einen Zusatz von Vaselin zu den Pflastermassen vorgeschlagen, und thatsächlich gewinnen einzelne Pflastersorten durch einen Zusatz von 5—10 Procent Vaselin und 5 Procent Terpentin (z. B. Empl. hydrarg. Ph. VI.) ganz bedeutend an Geschmeidigkeit.

Die neue Pharmacopoe lässt zu gleichem Zwecke beim Empl. hydrarg. das Quecksilber mit Lanolin verreiben. Es hat auch den Anschein, dass Lanolin der zweckmässigste Körper ist, um die Pflaster vor dem Austrocknen zu bewahren, nur hätte man zu diesem Zwecke das Lanolinum anhydricum anwenden sollen, denn die 30 Procent Wasser, welche das gewöhnliche Lanolin enthält, werden mit der Zeit sicher die Klebkraft des Pflasters beeinträchtigen. Der Stoff, auf welchen die Pflaster gestrichen werden, soll weich und schmiegsam sein, sich dabei wenig verziehen und möglichst wenig appretirt sein.

Um kleinere Pflastermengen, wie dieses in der Receptur häufig vorkommt, aufzustreichen, spannt man den betreffenden Stoff mittelst kleiner Nägel auf ein Brett, nachdem man zuvor einige Lagen glattes Papier unter den Stoff gelegt hat. Aus Kartenpapier wird dann eine Schablone von der Grösse und Form des aufzustreichenden Pflasters geschnitten, auf die Leinwand aufgelegt und mit sogenannten Reissnägeln befestigt. Das aufzustreichende Pflaster ist zwischen den Fingern weich zu kneten oder im Wasserbade zu erweichen und dann mittelst erwärmter Spatel und Streichmesser nach der gegebenen Form glatt zu streichen. Nach Entfernung der Schablone erhält man das gestrichene Pflaster mit scharfen und reinen Rändern, von denen die überflüssige Leinwand in der beiläufigen Entfernung von 1 Centimeter abzuschneiden ist.

Nach einer zweiten Art streicht man das Pflaster möglichst gleichmässig auf glattes Schreibpapier, schneidet das so aufgestrichene Pflaster nach der gewünschten Grösse und überträgt es dann auf den bestimmten Stoff oder auf Sparadrap, indem man es mit der Pflasterseite, die man allenfalls etwas erwärmt, auflegt und gleichmässig andrückt. Durch Bestreichen mit Benzin ist dann die obere Papierfläche leicht vom Pflaster zu entfernen.

Zur Erzeugung von gestrichenen Pflastern im Grossen eignen sich natürlich diese Methoden nicht und man bedient sich hiezu der allgemein bekannten Pflasterstreichmaschinen. Je einfacher die letzteren in ihrer Construction sind, desto bessere Resultate lassen sich meist mit ihnen erzielen. Ein häufiger Uebelstand der mit der Maschine gestrichenen Pflaster ist, dass selbe sich oft von der Leinwand loslösen. Um dieses zu verhüten, muss die Pflastermenge nur möglichst dünn aufgetragen werden und die Pflastermasse nicht zu stark ausgekühlt sein. Ein weiterer Handgriff ist, dass man als Unterlage unter die Leinwand eine Lage (ca. 20 halbe Bogen) von festem, sogenanntem geschöpften Papier auf dem Brett der Streichmaschine derart befestigt, dass diese Papierlage unterhalb des Pflastertroges gleichsam einen elastischen Polster bildet. Während nun beim Streichen eine Person die Leinwand unter dem Pflastertrog hervorzieht, drückt eine zweite Person den Trog ziemlich kräftig auf die Leinwand nieder. Die elastische Papierunterlage bedingt, dass die Pflastermasse in die Leinwandporen hineingedrückt wird, was das spätere Abspringen des Pflasters verhindert; trotzdem aber kann eine hinreichende Pflasterschichte aufgetragen werden.

Eine andere Art des Streichens, wobei das Einstreichen der Pflastermasse in die Poren des Stoffes in vollkommenster Art gelingt und nach welcher Art in jeder Beziehung tadellose Pflaster erhalten werden, ist der sogenannte Handstrich auf erwärmten Steinplatten. Hiebei dient als Streichtisch eine grosse Steinplatte welche in einem Wasserbade, welches geheizt werden kann, eingesetzt ist. Der Stoff, auf welchen das Pflaster gestrichen werden soll, wird über den erwärmten Stein gespannt und hierauf das halb erkaltete Pflaster mittelst langen elastischen Holzschienen aufgestrichen. Diese Art gestrichener Pflaster sind in jeder Beziehung vorzüglich, ihre Herstellung erfordert jedoch bedeutende Uebung.

Von einzelnen Fabriken werden auch perforirte gestrichene Pflaster in den Handel gebracht. In speciellen Fällen lassen sich wohl mittelst entsprechenden Locheisen leicht die gewünschten Löcher aus einem gestrichenen Pflaster ausschlagen; in vollkommen gleichmässiger Weise gelingt dieses jedoch nur mit hiezu geeigneten Maschinen.

Kautschukpflaster und Pflastermulle.

Eine eigene Gattung gestrichener Pflaster sind ferner die sogenannten Kautschukpflaster und die Guttapercha-Pflastermulle. Selbe werden nur von wenigen Fabriken in vollkommener Güte hergestellt; das pharmaceutische Laboratorium muss der nothwendigen bedeutenden maschinellen Einrichtungen wegen auf deren Herstellung verzichten. Uebrigens hat E. Mylius ein Verfahren angegeben, nach welchem im Nothfalle die Guttapercha-Pflastermulle auch in der Apotheke dargestellt werden können: „Auf ein nicht zu dick gepolstertes Plättbrett legt man platt eine feuchte Leinwand oder nasses Pergamentpapier, darüber einen Streifen nicht zu dünnes Guttaperchapapier von 16—20 Centimeter Breite, darauf einen ebenso grossen Streifen

glatten Mull, der aber nicht mit der feuchten Unterlage in Berührung kommen darf. Diesen Streifen plättet man nun mit dem Guttaperchapapier durch ein heisses Plätteisen zusammen. Die Operation erfordert einige Uebung; denn wenn das Plätteisen zu heiss ist und zu lange auf dem Mull verweilt, dann bekommt der Guttaperchaüberzug kleine Löcher, wenn man nicht heiss genug und zu schnell darüber fährt, dann trennen sich nachher Guttapercha und Mull zu leicht. Der so vorbereitete Stoff wird auf ein Reissbrett gespannt und mehrmals nacheinander mit der Pflastermasse bestrichen. Letztere besteht aus 5 Theilen käuflicher Kautschuklösung und 3 Theilen Cerat. Resin. Pini in 10—15 Theilen Petroläther gelöst und mit dem Medicament versetzt. Nach dem Trocknen belegt man das Pflaster mit einem Stück gefärbten Mull".

Was die Aufbewahrung der Pflaster im Allgemeinen betrifft, so sind dieselben an einem mässig kühlen und trockenen Orte am besten verwahrt. Man wird dieselben daher in einem luftigen Keller oder in der Materialkammer unterbringen. Pharm. Fenn. lässt die Pflaster vor der Aufbewahrung einige Zeit an einem trockenen warmen Orte liegen; Pharm. Neerl. die zur Schimmelbildung neigenden Pflaster in Stangenform durch eine (nicht leuchtende) Flamme hindurchziehen. Sehr zweckmässig ist es, wenn man in das Behältniss, worin die ausgerollten, zur Schimmelbildung neigenden Pflaster zwischen Paraffinpapier aufbewahrt sind, eine offene Blechdose mit gebranntem Kalk bringt und letzteren öfters erneuert. Gestrichene Pflaster werden am besten aufgerollt in Blechhülsen aufbewahrt. Aufbewahrung.

Emplastrum Diachylon simplex; Empl. Lithargyri. Einfaches Diachylonpflaster, Bleipflaster. Emplâtre simple. Lead Plaster.

Die neue Pharmacopoe lässt gleich der Ed. VI das einfache Bleipflaster aus Schweinefett darstellen, ausserdem ist jedoch für die Bereitung des Heftpflasters, sowie Quecksilberpflasters ein Bleipflaster vorgeschrieben, welches aus gleichen Theilen Olivenöl und Schweinefett darzustellen ist. Nach letzterer Vorschrift erhält man ein, namentlich für Heftpflasterzwecke, vorzüglich geeignetes Pflaster. Dasselbe würde sich jedoch ebensogut für die Bereitung von Cerat. fusc. Empl. Cerussae, Diachyl. comp. etc. eignen, wie ein nur aus Schweinefett bereitetes Pflaster, so dass man die Aufnahme von zweierlei Bleipflaster als eine überflüssige Bereicherung der Pharmacopoe bezeichnen kann. Schweinefett allein wird zur Herstellung des einfachen Bleipflasters nur von der Pharm. Austr. Hungarica-Romana vorgeschrieben; gleiche Theile Oel und Schweinefett verwenden die Pharmacopoea Belgic., Gall., Germ., Helv., Neerl. und Russ., während die anderen Pharmacopoeen nur Olivenöl dazu benützen. Seinerzeit hat Mohr für Heftpflasterzwecke empfohlen, das Bleipflaster aus dem Oleïn der Stearinsäurefabriken darzustellen.

Die Bereitung des Bleipflasters geschieht am zweckmässigsten nach alter Art durch Kochen über freiem Feuer, nur da, wo man über gespannte Dämpfe verfügt, ist es empfehlenswerth, die Pflasterbereitung im Dampfbade vorzunehmen. Darstellung.

Die zur Pflasterbereitung bestimmte Bleiglätte soll möglichst fein gepulvert sein und möglichst geringe Mengen Carbonat, metallisches Blei, Mennige und fremde Metalle enthalten. Die Pharm. Germ. II verlangt deshalb von der Bleiglätte, dass dieselbe beim Glühen nicht mehr als 2 Procent Glühverlust, entsprechend 14 Procent basischem Carbonat erleide, und nicht mehr als 1 Procent in verdünnter Essigsäure unlöslichen Rückstand enthalte.

In einen blanken, kupfernen Kessel, der von den Ingredienzien zur Pflasterbereitung zu $^1/_5$, höchstens $^1/_4$ erfüllt wird, bringt man die fein gepulverte Bleiglätte und reibt selbe entweder mit dem Olivenöl, oder, wo Schweinefett allein zur Darstellung verwendet wird, mit einem (zuvor geschmolzenen) Theile des letzteren fein ab. Hierauf setzt man den Rest des Fettes und ungefähr den 20. Theil von letzterem, destillirtes Wasser hinzu, bringt den Kessel auf's Feuer und kocht unter stetem Rühren mit einem hölzernen, unten breiten Rührscheit, um jedes Anlegen von Blei-

glätte an den Boden des Kessels zu verhindern. Die Verwendung von destillirtem Wasser statt gewöhnlichem Brunnenwasser ist deshalb empfehlenswerth, weil die Chloride und Sulfate des letzteren sich mit der Bleiglätte zu den betreffenden Bleisalzen umsetzen, letztere jedoch von den Fettsäuren nicht zerlegt werden. Gelangt die Masse in's Kochen, so setzt man im Verhältnisse des verdampfenden Wassers alle 5 bis 10 Minuten 20—30 Cubikcentimeter heisses, destillirtes Wasser hinzu. Bemerkt man, dass nach dem Wasserzusatz sich ein Prasseln und Poltern im Kessel kundgibt, so ist dieses ein Zeichen, dass es der Masse an Wasser mangelt und selbe überhitzt ist. Man bringe da den Kessel sofort vom Feuer, lasse unter stetem Rühren etwas abkühlen, setze dann behutsam nach und nach eine etwas grössere Menge heissen Wassers zu und koche wieder weiter. Der Gang der Verseifung lässt sich nach dem Aussehen des Kesselinhaltes beurtheilen. Anfangs hat derselbe die Farbe der Bleiglätte, nach längerem Kochen wird er dunkler roth, hierauf sieht man weisse Blasen aufwallen, welche immer zahlreicher werden, die Masse wird schaumig, stosst Anfangs kleinere, später immer grössere Blasen aus, wird nach und nach immer lichter und endlich weiss. Das Rühren, welches Anfangs durch den Bleiglättegehalt schwierig vor sich ging, wird mit fortschreitender Verseifung immer leichter. Der Process ist zu Ende, wenn eine in kaltes Wasser getropfte Probe an der Wasserfläche kein Fett mehr abscheidet, dieselbe sich unter Wasser kneten lässt, ohne an die Finger anzukleben und wenn rothe Partikel von unverseifter Bleiglätte nicht mehr wahrzunehmen sind.

Man colirt das Pflaster hierauf in einen zweiten Kessel und lässt unter langsamem Erkalten absetzen. Nach dem vollständigen Erkalten erwärmt man den Boden des Kessels rasch, stürzt die Pflastermasse heraus und entfernt mittelst eines Messers den aus unverseifter Bleiglätte und metallischem Blei bestehenden Bodensatz. Ebenso ist von dem oberen Theil der Schaum abzukratzen.

Das solcher Art hergestellte Pflaster ist, um es zur Bereitung der anderen Pflaster und namentlich des Heftpflasters verwenden zu können, von dem gebildeten Glycerin, sowie von Wasser zu befreien. Ersteres geschieht, indem man dasselbe anhaltend im warmen Wasser durchknetet. Um dieses Ziel rascher und vollkommener zu erreichen, empfiehlt Dieterich, dem Wasser 25 Procent Alkohol zuzusetzen. Das vom Glycerin befreite Pflaster hat durch die Manipulation des Knetens oder Malaxirens Wasser aufgenommen, welches entfernt werden muss, wenn man daraus gute und dauernd klebende Pflaster darstellen will. Man schmilzt daher dasselbe im Dampfbade und bringt das Wasser unter stetem Rühren zur Verdunstung. Hat man gespannte Dämpfe zur Verfügung, so unterliegt diese Manipulation keinen Schwierigkeiten, bei den gewöhnlichen Dampfapparaten erfordert jedoch die vollständige Entfernung des Wassers längere Zeit und anhaltendes Rühren, und empfiehlt auch hier Dieterich, von Zeit zu Zeit Alkohol zuzusetzen, um die Vertreibung der Feuchtigkeit zu beschleunigen. Ein so hergestelltes Pflaster ist zwar nicht von so schöner weisser Farbe, als man es bis jetzt vom Bleipflaster gewohnt war, ist jedoch zur Herstellung von tadellosen Pflastern allein nur tauglich.

Statt auf freiem Feuer, kann man das Bleipflaster auch im Dampfbade herstellen. In grossen Fabriken wird nur diese Darstellungsweise geübt, allein bei Anwendung von gespannten Dämpfen. In den gewöhnlichen Dampfapparaten der Apotheken geht die Bleipflasterbereitung zwar mit wenig Mühe, jedoch nur sehr langsam vor sich. Man bringt Bleiglätte, Fett und etwas Wasser in den Kessel, der hier zur Hälfte bis zu zwei Drittel gefüllt sein kann, und rührt bis zur beginnenden Verseifung continuirlich, später nur von Zeit zu Zeit um. Ein Anbrennen oder Uebersteigen des Pflasters ist hier nicht zu befürchten, die vollständige Verseifung erfolgt je nach der anhaltenden Heizung, meist erst nach 3—4 Tagen. Schneller kommt man zum Ziele, wenn man zur Darstellung das in den Stearinkerzenfabriken als Nebenproduct gewonnene Oleïn verwendet.

Das Bleipflaster stellt ein Gemenge von neutralen und basischen Bleisalzen der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure dar, und wechselt das quantitative Verhältniss der einzelnen Bleisalze, je nachdem Schweinefett, Olivenöl oder ein Gemenge von beiden zur Darstellung verwendet wurden. Eigenschaften und Prüfung.

Seinem Aeusseren nach ist es von gelblich-grauer Farbe und zäh-harter Consistenz. Dasselbe soll keine Feuchtigkeit ausschwitzen, nicht süss schmecken, also wasser- und glycerinfrei sein und kein metallisches Blei oder unverseifte Bleiglätte enthalten. Dasselbe darf sich nicht fettig anfühlen, nicht ranzig riechen und muss in Terpentinöl vollkommen löslich sein. Ein aus Rüböl bereitetes oder nicht vollkommen verseiftes Pflaster wird nach kurzer Aufbewahrung an der Oberfläche auffallend gelb und nimmt einen eigenthümlichen thranigen oder ranzigen Geruch an.

Um zu erkennen, ob ein Bleipflaster aus Schweinefett, Olivenöl oder Oelsäure dargestellt wurde, bestimmt man die Menge der in Aether unlöslichen Bleiverbindungen. Ein aus Oelsäure erzeugtes Pflaster ist in Aether vollständig oder nahezu vollständig löslich, indem es fast nur aus ölsaurem Blei besteht.

Ein aus Olivenöl erzeugtes Pflaster wird entsprechend dem Gehalte des Olivenöles an festen Fettsäuren auch ihre in Aether unlöslichen Bleisalze enthalten. Es beträgt der Gehalt dieser in Aether unlöslichen Bestandtheile, bei aus Olivenöl erzeugtem und von Glycerin und Feuchtigkeit befreitem Pflaster 17—20 Procent.

Ein aus Schweinefett erzeugtes Pflaster wird selbstverständlich noch mehr Bleiverbindungen der festen Fettsäuren enthalten und beträgt der Gehalt der ätherunlöslichen Bestandtheile hier 40—50 Procent.

Bei aus gleichen Theilen Olivenöl und Schweinefett bereitetem Pflaster betragen die ätherunlöslichen Bleisalze 29—35 Procent.

Emplastrum Hydrargyri. Quecksilberpflaster. Emplâtre Mercuriel. Mercurial Plaster.

Die Vorschrift zur Darstellung des Quecksilberpflasters hat eine Aenderung erfahren, indem der Quecksilbergehalt von 18·5 Procent auf 20 Procent erhöht wurde und zur Verreibung des Quecksilbers statt Terpentin jetzt Lanolin vorgeschrieben ist. Ausserdem ist als Pflasterbasis statt des einfachen Bleipflasters die jetzt officinelle Heftpflastermasse zu verwenden. Diese Aenderung hat offenbar den Zweck, dem jetzigen Quecksilberpflaster eine bessere Klebkraft zu geben und durch den Lanolinzusatz dessen Resorptionsfähigkeit zu erhöhen. Was die Verwendbarkeit des Lanolin zur Verreibung des Quecksilbers betrifft, so muss zugegeben werden, dass sich mittelst desselben das Quecksilber in kürzester Zeit und in vollkommenster Weise verreiben lässt. 2—3 Kilo Quecksilber können unter Anwendung von Lanolin leicht innerhalb 2—3 Stunden vollkommen verrieben werden, während bekanntlich die Verreibung mit Terpentin mindestens ebensoviel Tage in Anspruch nahm.

Trotzdem haften auch dem neuen Quecksilberpflaster Mängel an. Was das frühere Pflaster zu hart war, ist das jetzige zu weich und schmierig. Es wäre zweckmässig gewesen, den Lanolinzusatz auf die Hälfte zu beschränken, was für die Verreibung des Quecksilbers auch noch genügt hätte. Eine weitere Frage ist die, ob es nicht entsprechender wäre, statt des wasserhältigen Lanolin, das wasserfreie zu verwenden. Es widerspricht so sehr den jetzigen Grundsätzen und Erfahrungen, Wasser in eine Pflastermasse zu bringen, dass man dieses Bedenken nicht unterdrücken kann. Erst zu sammelnde Erfahrungen werden zeigen, inwieweit in dieser Hinsicht die jetzige Vorschrift correcturbedürftig ist.

In seinem Quecksilbergehalte stimmt das Pflaster mit demjenigen der Ph. Germ. überein, nach der Hung. beträgt derselbe 18·37 Procent.

Um den Gehalt an Quecksilber zu bestimmen, bringt man 5 Gramme Pflaster in ein Becherglas oder weithalsigen Kolben und erwärmt am Wasserbade mit der zehnfachen Menge Terpentinöl. Man lässt nach vollständiger Lösung des Prüfung.

Pflasters längere Zeit absetzen und giesst dann die Pflasterlösung sorgfältig vom Quecksilber ab.

Diese Operation wird aufeinanderfolgend mit geringen Mengen Terpentinöl, alkoholischer Kalilauge und hierauf mit Alkohol und Aether wiederholt und das nun zurückbleibende reine Quecksilber gewogen.

In ähnlicher Weise kann die Menge des Bleiweisses im Empl. Cerussae oder des Schierlingkrautes in Empl. Conii etc. bestimmt werden.

Extracta. Extracte. Extraits. Extracts.

Mit diesem Namen bezeichnet man solche Arzneiformen, welche aus vegetabilischen, in seltenen Fällen auch aus thierischen Substanzen in der Weise dargestellt sind, dass die, entweder durch blosses Auspressen von frischen Kräutern erhaltenen Säfte, oder die durch Behandeln von trockenen Pflanzenstoffen mit verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Auszüge, in entsprechender Weise bis zu dem gewünschten Grade eingedickt werden.

Das Bestreben, die wirksamen Bestandtheile der einzelnen Arzneipflanzen in möglichst concentrirter Form zur Anwendung zu bringen, hat die Extracte zu einer Zeit in's Leben gerufen, wo von der Kenntniss des Alkaloidgehaltes der Pflanzen, sowie von deren Isolirung noch keine Rede sein konnte. Es hat sich diese Arzneiform seit jener Zeit bis auf den heutigen Tag in dem Arzneischatz erhalten, trotzdem seit der Entdeckung der Alkaloide blos ein beschränktes Bedürfniss für dieselben besteht. Man ist auch zur Erkenntniss gelangt, dass die Extracte meist nicht in jenem Grade die Wirksamkeit besitzen, den man ursprünglich ihnen zuschrieb. Dennoch ist die Zahl der in den Culturstaaten angewandten Extracte eine ganz bedeutende und beträgt nach einer Zusammenstellung von B. Hirsch 236 verschiedene Arten. Die Zahl der in sämmtlichen Pharmacopoeen insgesammt angeführten Extracte ist 939. Die neue österreichische Pharmacopoe schreibt nur 30 verschiedene Extracte vor gegenüber 28 der Ed. VI.

Die neuere Zeit hat es sich zur Aufgabe gemacht, der Darstellung der galenischen Präparate im Allgemeinen und derjenigen der Extracte im Besonderen eine grössere Aufmerksamkeit zu widmen, und so sollen auch im Folgenden alle jene Momente Berücksichtigung finden, deren Beachtung nöthig ist, um Präparate zu erzielen, welche in Bezug auf Aussehen und Wirkungswerth den Anforderungen einer zeitgemässen wissenschaftlichen Kritik genügen.

Arten der Extracte.

Je nachdem die Extracte durch Ausziehen mit Wasser, Alkohol oder Aether dargestellt werden, unterscheidet man wässerige, alkoholische, alkoholisch-ätherische und ätherische Extracte. Ihrer Consistenz nach unterscheidet die Pharmacopoe:

Flüssige Extracte, von der Consistenz dichterer Tincturen, dünne Extracte, von der Consistenz des frischen Honigs, dicke Extracte, welche sich nach dem Erkalten nicht ausgiessen lassen, und trockene Extracte, die zu Pulver zerreiblich sind. Die Hung. hingegen hat keine flüssigen Extracte, welche unseren Fluidextracten entsprechen würden, führt aber Extracta subspissa an, welche, ihrer Consistenz nach, die Mitte zwischen den dünnen und dicken Extracten der Austr. einnehmen. Die dicken Extracte der Austr. Ed. VI. waren dahin definirt, dass selbe nach dem Erkalten in Pillenform gebracht werden können. Dieses ist für die Praxis jedenfalls eine viel zu feste Consistenz und entspricht der jetzt vorgeschriebene Consistenzgrad viel mehr den praktischen Bedürfnissen und stimmt auch mit den Anforderungen der meisten anderen Pharmacopoeen überein.

Man könnte leicht der Ansicht sein, dass, um eine Gleichförmigkeit in der Extractconsistenz herbeizuführen, es blos nöthig wäre, die Menge der Trockensubstanz, oder den Gewichtsverlust nach anhaltendem Trocknen bei 100⁰ zu normiren. Wie ich mich jedoch aus zahlreichen Versuchen überzeugte, führt auch dieses nicht zum

gewünschten Ziele. Es gibt z. B. trockene Extracte, die bis 10 Procent Feuchtigkeit enthalten können, trotzdem es gelingt, selbe zu Pulver zu verreiben, während andere dicke Extracte nur 5—8 Procent Feuchtigkeit enthalten. Je nach der Natur des Extractes sind eben diese Zahlen sehr verschieden. Im Durchschnitt wird man jedoch annehmen können, dass trockene Extracte 0—3 Procent, dicke Extracte 8—12 Procent und dünne Extracte 25—30 Procent Gewichtsverlust nach dem Trocknen bei 100° C. ergeben.

Eine besondere Art von Extracten sind die sogenannten Störk'schen, welche aus frischen Kräutersäften dargestellt werden, ferner die Abstracte der Ph. U. S., welche durch Percolation bereitete Extracte bilden, die mit soviel Zusatz von Milchzucker zur Trockene eingedampft sind, dass 1 Theil Extractpulver 2 Theilen der Rohdroge entspricht. Selbe sind also doppelt so stark, als die Fluidextracte der U. S. Letztere Extracte sind in ihrer Concentration bekanntlich derart hergestellt, dass in 1 Cubikcentimeter des Fluidextractes das Lösliche aus 1 Gramm der Rohdroge enthalten ist, während die Fluidextracte der Austr. in 1·5 Grammen das Lösliche aus 1 Gramm Rohsubstanz enthalten. (Ausnahme Extr. Quebracho.) Letzteres Verhältniss wurde angeblich aus dem Grunde gewählt, um die Bildung von Abscheidungen in den Extracten zu vermeiden, welcher Zweck jedoch dadurch auch nicht erreicht, dagegen Veranlassung wird, dass in den jetzt allgemein eingebürgerten Begriff von „Fluidextract" in Betreff der Concentration und Dosirung ein neues verwirrendes Moment tritt.

Schliesslich sind noch die von E. Dieterich eingeführten Extracta solida zu erwähnen, welche betreffs der Darstellung mit den Abstracten der U. S. übereinstimmen, jedoch mit so viel Milchzucker versetzt sind, dass 1 Theil Extract 1 Theil Rohsubstanz entspricht.

Die Pharmacopoe lässt die verschiedenen Extracte darstellen, und zwar durch Maceration: Darstellung.

Extractum Gentianae, Graminis, Liquiritiae, Opii, Ratanhae, Secalis cornuti (in Verbindung mit Percolation) und Taraxaci.

Durch Infusion mit darauf folgender Digestion:

Extractum Centaurii minoris, Rhei und Trifolii fibr.

Durch Decoction:

Extr. Aloes, Chinae, Quassiae und Quebracho.

Bei den drei letzteren mit vorhergehender Maceration.

Durch Percolation:

Sämmtliche alkoholische und ätherische Extracte.

Die von der Pharmacopoe vorgeschriebenen allgemeinen Darstellungsregeln (vide Bd. III., p. 69) wären nachfolgend zu ergänzen:

1. Die Menge des Menstruums muss namentlich bei den wässerigen Extracten sehr sparsam verwendet werden, für den einzelnen Auszug nicht mehr, als zur Bildung eines dünnen Breies nöthig ist.

2. Ist zur Darstellung der wässerigen Extracte durchgehends destillirtes Wasser zu verwenden.

(Gleiches schreiben die Pharm. Belg., Brit., Fenn., Germ. und Hung. vor. Die Austr. ist diesbezüglich inconsequent und lässt sämmtliche wässerigen Extracte, bis auf Extr. Centaurii min. und Extr. Trifolii fibr., mit destillirtem Wasser bereiten; es ist jedoch kein Grund vorhanden, letzteren zwei Extr. eine Sonderstellung einzuräumen.)

3. Maceration und Digestion haben bei den vorgeschriebenen Temperaturen zu geschehen, und sind während dieser Zeit die Substanzen häufig umzurühren.

4. Das Abdampfen auf dem Wasserbade hat unter stetem Rühren zu geschehen, um den Verdampfungsprocess so viel als möglich zu beschleunigen. Als Abdampfgefässe sind nur Porzellanschalen zu verwenden, weil Metallschalen (Zinn oder verzinnt) die Hitze besser leiten und dadurch dunkler gefärbte Producte liefern.

Wässerige Extracte.

Zur Darstellung der wässerigen Extracte wäre speciell noch Folgendes zu erwähnen: Als Extractionsgefäss bedient man sich am besten grosser Steingutgefässe, welche seitlich, unmittelbar ober dem Boden, eine Oeffnung zur Aufnahme eines Ablasshahnes haben. Den Boden des Gefässes bedeckt man mit einer Lage reinen Strohes oder besser mit ausgekochter Holzwolle, welche als Filter dient, darüber kommt ein Siebboden von Thon oder emaillirtem Metall und auf diesen die entsprechend zerkleinerte, zu extrahirende Substanz.

Die Pharmacopoe spricht zwar bei Extr. Centaurii min. von einem Extractfass, womit jedenfalls ein hölzernes gemeint ist, die Verwendung solcher ist jedoch deshalb weniger empfehlenswerth, weil Holzgefässe in ihren Poren riechende wie schmeckende Substanzen hartnäckig zurückhalten, die dann nur äusserst schwierig oder gar nicht zu entfernen sind, so dass man gezwungen ist, nahezu für jedes Extract ein eigenes Extractionsgefäss zu beschaffen.

Ist das Extractionsgefäss mit der zu extrahirenden Substanz beschickt, so wird die nöthige Menge destillirten Wassers entweder kalt bei vorgeschriebener Maceration, oder warm oder kochend bei vorgeschriebener Digestion oder Infusion aufgegossen und das Ganze mittelst Spatel sorgfältig und in Zwischenräumen wiederholt umgerührt. Die Macerationsdauer hat sich nach der Pharmacopoe jedesmal auf 24 Stunden zu erstrecken, und sollte diese Zeit, namentlich im Sommer, keinesfalls verlängert werden, um Gährung oder Schimmelbildung zu verhüten. Um letzteren Gefahren noch sicherer zu begegnen, ist es zweckmässig, das zur Extraction bestimmte Wasser mit circa 2 pro Mille Chloroform zu schütteln. Durch diesen Zusatz wird Gährung oder Schimmelbildung sicher hintangehalten und beim Eindampfen der Extractlösung wird das Chloroform wieder verjagt. Nach abgelaufener Macerations- oder Digestionszeit wird die Extractlösung durch den Hahn abgelassen und der Rückstand mittelst Presse gut ausgepresst. Auch hier sind aus den früher angeführten Gründen gut verzinnte Pressen den hölzernen vorzuziehen. Der Pressrückstand wird in gleicher Weise nur mit geringerer Wassermenge und kürzerer Macerationsdauer, ein zweites Mal behandelt. Diese Procedur ein drittes Mal zu wiederholen, ist nicht empfehlenswerth, da man zu grosse Mengen Flüssigkeit erhält, ohne die Extractausbeute namhaft zu vermehren; ausserdem ist die Gefahr der Gährung bei der verlängerten Extractionszeit jedenfalls vergrössert.

Aus den gleichen Gründen ist es nicht empfehlenswerth, das von der Pharmacopoe für die alkoholischen Extracte vorgeschriebene Percolationsverfahren auch für die wässerigen Extracte in Anwendung zu bringen. Eine Ausdehnung der Operationszeit auf mehrere Tage ist da unabweislich und Gährung oder Säuerung der Extractlösung sicher zu gewärtigen.

Hat die Darstellung mittelst des Decoctionsverfahrens zu geschehen, so schreibt die Pharmacopoe sehr zweckmässig eine vorhergehende 24stündige Maceration vor. Nach dieser Zeit ist in wohl verzinntem Kessel dreimal nacheinander mit frischen Wassermengen je eine Stunde aufzukochen. Dieses Verfahren schreibt die Pharmacopoe für Extr. Chinae, Quassiae und Quebracho vor. Es ist jedoch fraglich, ob diese Bereitungsart für die angeführten Extracte empfehlenswerth ist und nicht lieber durch das Macerations- oder Infusionsverfahren ersetzt werden sollte. So gab beispielsweise eine Cultur-Chinarinde mit 2 Procent Gesammtalkaloidgehalt mittelst des Decoctionsverfahrens 19 Procent Extract mit nur 1·85 Procent Gesammtalkaloiden, nach dem Macerationsverfahren zwar nur 17·5 Procent Extract, welches dagegen 3·5 Procent Gesammtalkaloide enthielt. (Diese Angaben beziehen sich auf ein Extract der Ph. Austr. VI.) Hager erhielt aus Quassia nach der Decoctionsmethode 4·5 Procent, nach der Infusionsmethode 5·3 Procent Extract. Derartige Untersuchungen beweisen, dass bei der Darstellung der Extracte in vielen Fällen noch die Tradition und nicht die exacte Prüfung massgebend erachtet wird.

Die nach einer der vorher beschriebenen Arten erhaltenen Extractbrühen sind nun weiter einzuengen und zur vorgeschriebenen Extractdicke einzudampfen.

Man lässt die unmittelbar nach dem Ablassen aus dem Extractionsgefässe erhaltene Flüssigkeit im verzinnten Kessel und unter allfälligem Zusatz von im Wasser aufgeweichtem weissem Filtrirpapier aufkochen und colirt durch Flanelltuch oder Spitzbeutel.

Dieses zum Zwecke der Klärung und Abscheidung der Eiweissstoffe bestimmte Aufkochen hat, um ein Verderben der Auszüge zu verhüten, unmittelbar nach Gewinnung eines jeden einzelnen Extractauszuges zu geschehen, wie es auch die Pharmacopoe in den Generalregeln für die Extractbereitung vorschreibt. Bei dem, für die Macerationsextracte von der Pharmacopoe als Muster aufgestellten Extractum Gentianae, ist diese Forderung weniger bestimmt ausgedrückt. Nach dem Coliren und Auskühlen bringt man die Flüssigkeit in Flaschen oder Sedimentirgefässe und lässt an einem kühlen Orte vollkommen absetzen. Hier empfiehlt es sich besonders, um jede Gährung zu vermeiden, einen geringen Chloroformzusatz zu machen.

Nach vollständigem Klären und Absitzen wird die klare Flüssigkeit mittelst Hebers, dessen kürzerer Schenkel seitwärts oder aufwärts gebogen ist, um ein Aufsaugen des Niederschlages zu vermeiden, abgezogen und in einer Porzellanschale am Wasserbade unter stetem Rühren bis auf den vierten Theil eingedampft. Den Rest der im Absatzgefässe befindlichen Flüssigkeit sammt Niederschlag bringt man auf ein genässtes Filter und fügt das erhaltene klare Filtrat der Gesammtflüssigkeit bei. Hat man grössere Mengen Flüssigkeit zu verdampfen, so dürfen zu bereits concentrirten Extractlösungen nicht wieder verdünnte hinzugefügt werden; auf solche Art werden die ersten bereits concentrirten Extractlösungen zu lange erhöhten Temperaturen ausgesetzt. Man giesst in diesem Falle die bereits concentrirten Flüssigkeiten in ein Sammelgefäss und bringt neue Mengen der noch dünnen Extractlösung zur Verdampfung.

Um das Verdampfen der Flüssigkeit so viel als möglich zu beschleunigen, **Rührapparate.** muss selbe continuirlich, nicht nur ab und zu, gerührt werden. Man hat zu diesem Zwecke verschiedene Rührapparate construirt, welche den angestrebten Zweck mehr oder weniger vollkommen erreichen lassen. Ich bediene mich seit Jahren zu gleichem Zwecke einer Vorrichtung, welche darin besteht, dass das zur Speisung des Kühlfasses nöthige Wasser erst über ein Wasserrad geleitet wird, welches letztere durch eine einfache Führung mit einem, über der Abdampfschale pendelnd aufgehängten Spatel verbunden ist und letzteren in continuirliche und unregelmässig pendelnde Bewegung versetzt. Von anderer Seite wird eine rotirende Bewegung des Rührers, der pendelnden vorgezogen. Das Wesentlichste ist, dass die Bewegung eine unregelmässige ist, denn sonst wird nach kurzer Zeit sich die Flüssigkeit mit dem Rührspatel in gleichem Tempo und gleicher Richtung bewegen und dadurch der eigentliche Zweck des Rührens, die stete Erneuerung der Oberfläche, nicht erreicht.

Die bis auf den vierten Theil eingedampften Extractlösungen werden abermals in passende Sedimentirgefässe gebracht und an einem kühlen Orte vollkommen absetzen gelassen. Der klare Antheil wird dann mittelst Heber abgezogen, der Rest filtrirt und das Ganze dann zur gewünschten Extractdicke unter stetem Rühren eingedampft.

In grösseren Anstalten wird das Eindampfen der Extracte in Vacuumapparaten vorgenommen, deren Einrichtung es ermöglicht, die Verdampfung in **Vacuum-Apparate.** luftverdünntem Raume bei 40—50° vorzunehmen. Es kann nicht geleugnet werden, dass die in diesen Apparaten erzeugten Extracte ein schöneres, namentlich lichteres Aussehen zeigen; die darin angefertigten trockenen Extracte sich wieder durch vollkommene Trockenheit bei gleichzeitig heller Farbe auszeichnen. Für das pharmaceutische Laboratorium ist jedoch die Anschaffung solcher Apparate zu kostspielig, so dass von deren allgemeinen Einführung Abstand genommen werden muss. Im Uebrigen ist noch nicht durch exacte Untersuchungen festgestellt, dass der Alkaloidgehalt der im Vacuum erzeugten Extracte ein höherer ist, als der im Dampfbade bereiteten. Jedenfalls gelingt es auch ohne Vacuumapparat, wirksame und vollkommen

entsprechende Extracte herzustellen, sobald man nur alle früher angeführten Vorsichtsmassregeln berücksichtigt.

Concentration durch Kälte. Neuester Zeit sind von Adrian in Paris Versuche gemacht worden, höhere Temperaturen bei der Darstellung der Extracte nahezu vollkommen auszuschliessen, indem er die Extractlösungen durch Ausfrieren concentrirt. Die durch eine Filterpresse geklärten wässerigen Extractbrühen werden nach Adrian in einer Ammoniak-Eismaschine auf — 10° abgekühlt. Die erhaltenen Eisblöcke werden in einer Maschine zu Schnee zerrieben und sofort in einer Schleudermaschine ausgeschleudert. Beiläufig 75 Procent Wasser bleiben derart als Schnee in der Schleuder zurück, während die ablaufende concentrirte Extractbrühe nochmals derselben Behandlung unterworfen, dieses Mal jedoch auf — 20° abgekühlt wird. Nach solcher zwei bis dreimaligen Behandlung bleiben 12—15 Procent der ursprünglichen Flüssigkeit in Form eines syrupartigen Extractes zurück, welches im Vacuum bei höchstens 30° eingedampft wird. Diese Extracte sollen sich wesentlich von den im Vacuum oder am Wasserbade erzeugten unterscheiden. Selbe sind kaum dunkel gefärbt, nahezu vollkommen klar löslich und enthalten alle löslichen Pflanzenbestandtheile einschliesslich des Eiweisses in ihrer ursprünglichen Form. Auf der letzten Pariser Ausstellung waren diese Extracte bereits zahlreich vertreten.

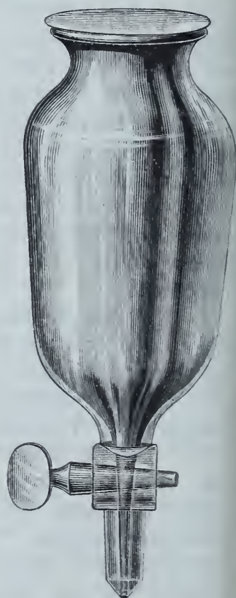


Fig. 23.

Alkoholische Extracte. Die Darstellung der alkoholischen Extracte hatte bisher durch dreitägige Digestion und darauffolgendes Auspressen zu geschehen, die neue Pharmacopoe dagegen hat für sämmtliche alkoholischen Extracte das Percolationsverfahren vorgeschrieben. Der wesentlichste Zweck dieses Verfahrens ist, mittelst der geringst möglichen Menge Fluidum möglichst concentrirte Auszüge zu erhalten. Die geringen Flüssigkeitsmengen ermöglichen ferner, dass bei der Concentration die Auszüge verhältnissmässig nur kurze Zeit den schädlichen Einflüssen von Wärme und Luft ausgesetzt bleiben, wodurch der Erhalt von weniger veränderten Producten gewährleistet wird. Es ist dieses Verfahren in der Ph. U. S. am vollständigsten ausgebildet, so dass die betreffenden Vorschriften derselben als Muster dienen können. Neben der amerikanischen schreibt auch die Ph. Brit. für einzelne Extracte die gleiche Bereitungsweise vor, während die Ph. Belgic. II das Percolationsverfahren, welches in der Ed. I vorgeschrieben war, wieder aufgegeben hat. Für das pharmaceutische Laboratorium möchte ich das Percolationsverfahren nur insoweit als praktisch bezeichnen, sofern es sich um Darstellung kleiner Extractmengen handelt, wogegen bei Verarbeitung von grösseren Mengen, also beispielsweise 10—15 Kilogramme Kraut oder 20—25 Kilogramme Wurzelpulver, schon ganz bedeutend grosse Percolationsapparate nöthig sind, deren Anschaffung und Placirung oft bedeutende Opfer und Schwierigkeiten verursachen. Da ferner eine regelrechte Percolation ziemlich lange Zeit und auch eine stete Beaufsichtigung erfordert, so ist zu befürchten, dass diese Umstände dazu beitragen werden, dass die Selbstbereitung der Extracte in den Apotheken immer mehr und mehr aufhören wird, was die Pharmacopoe mit dem an und für sich höchst empfehlenswerthen Percolationsverfahren gewiss nicht veranlassen wollte.

Die Darstellung der alkoholischen Extracte nach dem Percolationsverfahren erfordert eigene Apparate, der sogenannten „Percolatoren", welche jetzt in verschiedenen Ausführungen in den Handel gebracht werden. Die einfachste und ursprünglichste Form derselben ist aus nebenstehender Zeichnung (Fig. 23) ersichtlich und stellt im Wesentlichen einen schwach conisch verlaufenden Glastrichter dar, welcher mit einem, mittelst Glashahn versperrbaren Abflussrohr und oben mit einem Deckel versehen ist. Im Allgemeinen sind die Eigenschaften, welche sämmtliche Percolatoren

besitzen müssen, folgende: 1. Selbe müssen aus einem Material hergestellt sein, welches von der sich ergebenden Extractlösung nicht angegriffen wird, dürfen daher nicht von Kupfer, Messing, Eisen etc., sondern müssen von Glas, Porzellan, Steingut oder emaillirtem Eisen, ganz grosse Apparate aus stark verzinntem Kupferblech verfertigt sein. 2. Müssen dieselben eine leicht regulirbare, in der Mitte des Bodens austretende Ausflussöffnung besitzen, bei welcher es möglich ist, den Ausfluss der Flüssigkeit durch die Anzahl der in der Zeiteinheit austretenden Tropfen genau zu reguliren. 3. Sollen dieselben in ihrer Anlage derart construirt sein, dass die Längenachse die Querachse um ein Mehrfaches übertrifft, damit das Menstrum einen entsprechend langen Weg durch die zu extrahirende Substanz zurückzulegen gezwungen ist und sich so auf diesem Wege mit Extractivstoffen möglichst sättigt. 4. Soll der Querschnitt der Apparate ein solcher sein, dass eine sorgfältige und gleichmässige Beschickung sowie auch nachträglich eine sorgfältige Reinigung des Apparates leicht möglich ist.

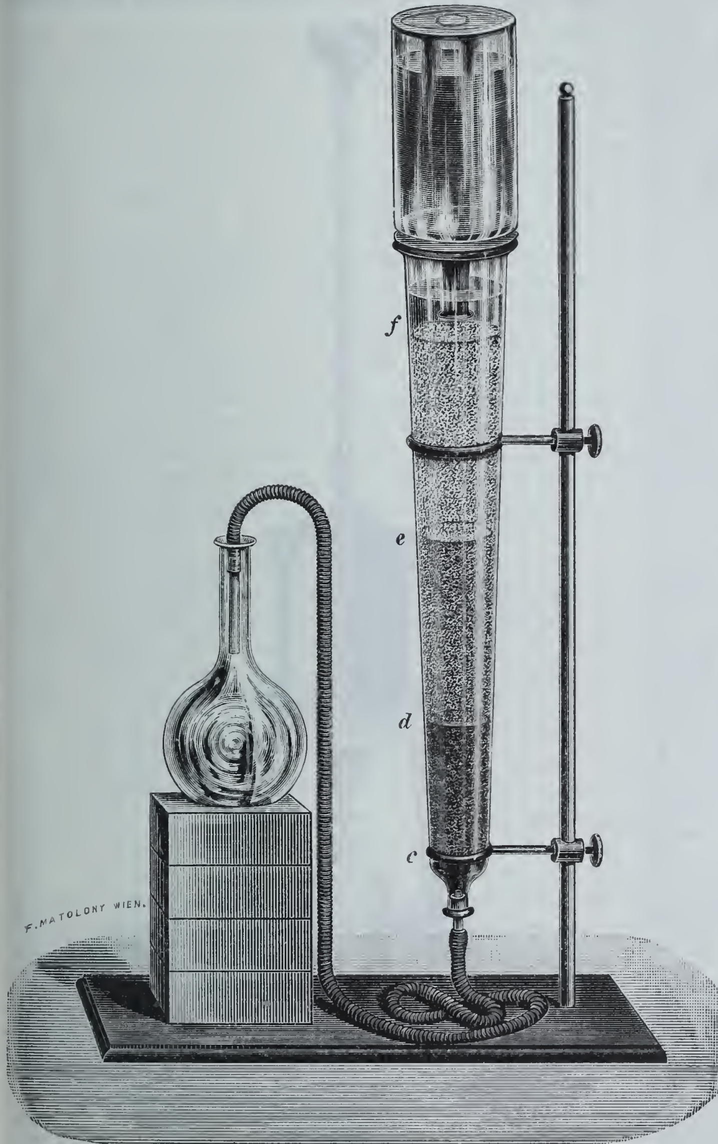


Fig. 24.

Ein Apparat, bei welchem die angeführten Punkte berücksichtigt sind, ist durch nebenstehende Zeichnung (Fig. 24) versinnlicht; es ist gleichzeitig jene Form, wie selbe in Amerika mit mehr oder weniger Abänderungen zur häufigsten Verwendung gelangt. Derselbe stellt einen conischen Glascylinder dar, welcher unten in eine kleine, flaschenhalsähnliche Oeffnung ausläuft. In letztere ist ein durchbohrter Kork fest eingefügt, welcher in seiner Bohrung ein Glasröhrchen führt. Ueber dieses ist ein Kautschukschlauch gestülpt, welcher um circa $^1/_4$ länger ist, als der Glascylinder selbst, und welcher an seinem Ende gleichfalls ein Glasröhrchen eingefügt enthält. Der Glas-

cylinder ist, wie in der Zeichnung ersichtlich, an einem Stativ befestigt. Bei der Beschickung kommt zuerst bis zu *c* eine Lage von Glas- oder gereinigter Baumwolle, von *c* bis *d* eine Schichte von Glaspulver oder geglühtem und gewaschenem Sand, hierauf kommt von *d* bis *e* oder *f*, je nach der Menge, die gepulverte und durchfeuchtete, zu extrahirende Substanz und dann abermals einige Centimeter hoch Glaspulver oder Sand. Unter Umständen kann die Glaspulver- oder Sandschichte ganz wegbleiben, nur muss man dann unten eine stärkere Lage von Baumwolle und auf diese einen kleinen Siebboden geben, hierauf kommt die gepulverte Substanz und oben auf diese eine Lage von Filtrirpapier oder Filz, welche man gleichfalls mit einer perforirten Platte von Glas oder Porzellan beschwert. Ist der Apparat solcher Art beschickt, so wird der Kautschukschlauch so weit in die Höhe gehoben, dass dessen Ende über die Höhe von *f* kommt, hierauf wird das Menstrum aufgegossen, bis es gleichfalls einige Centimeter über *f* steht. Nach erfolgter Maceration wird dann der Abfluss der Flüssigkeit dadurch bewerkstelligt, dass man den Kautschukschlauch niederer hängt und, wie auf der Zeichnung ersichtlich, die Flüssigkeit in ein Sammelgefäss abtropfen lässt. Die Schnelligkeit des Abtropfens ist leicht zu reguliren, indem dieselbe von der Niveaudifferenz zwischen f und der Höhe des Ausflussrohres des Kautschukschlauches abhängt. Auf der Zeichnung ist diese Differenz eine verhältnissmässig grosse und in diesem Falle das Abtropfen der Flüssigkeit ein ziemlich rasches, man braucht in diesem Falle jedoch nur die Unterlagen unter dem Kolben zu vermehren, respective so weit zu erhöhen, bis das Abtropfen in dem gewünschten Tempo erfolgt. Bei dem vorher beschriebenen Apparate erfolgt die Extraction der Substanz allein auf dem Wege der Verdrängung, man hat jedoch auch Apparate construirt, bei denen nebst der Verdrängung auch ein entsprechender Druck zur Wirkung kommt. Diese Apparate sind nach dem Principe der Real'schen Presse construirt und eignen sich namentlich für die Darstellung von Extracten im grösseren Massstabe.

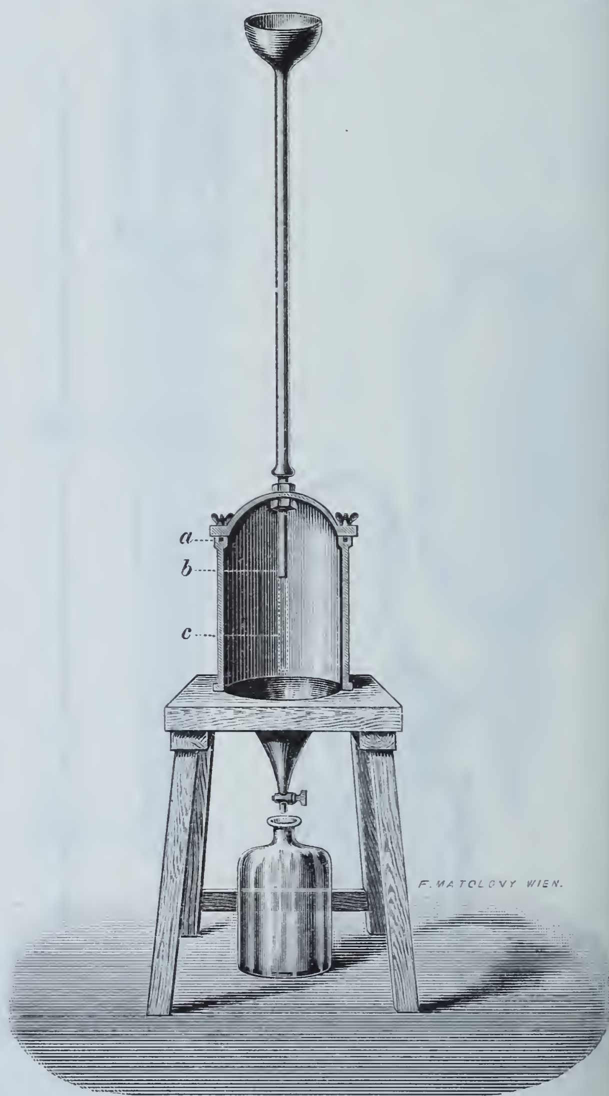


Fig. 25.

Selbe sind jedoch nur für die alkoholischen Extracte passend, denn bei den wässerigen Extracten werden durch den gleichzeitig wirkenden Druck auch mehr Stoffe schleimiger Natur in Lösung gehen, die man besser aus den Extracten ganz fern hält.

Die Zusammenstellung eines solchen Apparates ist aus nebenstehender Zeichnung (Fig. 25) ersichtlich, und besteht derselbe aus einem, im unteren Theile conisch zulaufenden Cylinder aus stark verzinntem Kupferblech, welcher mit einer mit Hahn absperrbaren Ausflussöffnung versehen ist. Am oberen offenen Rande des Cylinders befindet sich eine rings um den Rand laufende Rinne, in welche behufs Dichtung ein solider Kautschukring eingelegt ist. Auf der im Querschnitt gezeichneten Abbildung ist dieser Kautschukring durch den dunklen Punkt bei *a* angedeutet.

Ist der Apparat mit der zu extrahirenden Substanz beschickt, was in der gleichen Art, wie bei dem vorher beschriebenen Apparate zu geschehen hat, so wird der Deckel aufgesetzt und mittelst der vorhandenen Schrauben luftdicht festgeschraubt. Hierauf setzt man das Trichterrohr auf und die Percolation kann beginnen. Der abgebildete Apparat hat den Vortheil, dass in demselben sowohl grössere als auch kleinere Mengen Substanz verarbeitet werden können und eignet sich deshalb besonders für das pharmaceutische Laboratorium. Dieser Zweck wird dadurch erreicht, dass das Trichterrohr nach Innen beliebig verlängert werden kann, indem man vor dem Aufsetzen des Deckels je nach Bedarf das Zinnrohr *b* oder *c* in den inneren Theil des Deckels einschraubt. Reicht beispielsweise die Menge der zu extrahirenden Substanz bis ungefähr zur Hälfte oder zwei Drittel des Apparates, so wird das Rohr *b* in den Deckel eingeschraubt und letzterer luftdicht aufgesetzt, nachdem man zuvor soviel des Menstrums aufgegossen, dass dasselbe einige Centimeter die Substanz überfluthet. Giesst man nun durch das Trichterrohr Flüssigkeit nach, so kann dieses nur solange geschehen, bis die Ausflussöffnung der Röhre *b* durch die Flüssigkeit abgesperrt wird.

Die im oberen Theile des Apparates befindliche Luft wird durch den Druck der in der Trichterröhre befindlichen Flüssigkeitssäule verdichtet, und unter diesem Drucke wird die Extraction der Substanz vollzogen. Hat man noch weniger Substanz zu extrahiren, als früher angenommen wurde, so schraubt man das längere Rohr c in den Deckel, ist hingegen der Apparat von der zu extrahirenden Substanz ganz erfüllt, so ist gar kein Verlängerungsrohr der Trichterröhre nothwendig.

Ein Apparat dieser Construction, bei welchem die Längsachse des Cylinders 75 Centimeter und der Durchmesser 30 Centimeter beträgt, nimmt beiläufig 3 Kilogramm irgend eines gestossenen Krautes oder ungefähr 5 Kilogramm eines Wurzelpulvers auf. Man ersieht hieraus, wie verhältnissmässig grosse Apparate zur Darstellung von 0·5 bis 1 Kilogramm Extract nothwendig sind.

Aus dem im Bande III, pag. 71, sowie aus dem vorhergehend über die Percolatoren Gesagten, dürfte das Wesentlichste über die Darstellung der Percolations-Extracte ersichtlich sein. Es erübrigt hier nur einiges Wenige diesbezüglich nachzutragen.

Die Pharmacopoe schreibt vor, dass die einzelnen Substanzen im gepulverten Zustande zur Percolation zu verwenden sind. Ueber den Grad der Feinheit des Pulvers ist jedoch nichts erwähnt, obwohl dieses sowohl auf die Arbeitszeit wie auf den Grad der vollständigen Erschöpfung von bedeutendem Einfluss ist.

Die Ph. U. S. lässt bei Extracten, welche mit wässerigen Flüssigkeiten percolirt werden, Pulver von der Feinheit Nr. 20 bis Nr. 10 verwenden, und zwar um so gröber, je mehr die betreffenden Substanzen in Wasser aufquellen. Bei Verwendung von Alkohol oder Aether als Menstrum werden feinere Pulver meist Nr. 30 bis Nr. 60 verwendet. Die hier angeführten Nummern stimmen überein mit der Anzahl der Maschen, welche in einem Linearzoll des Siebstoffes, durch welches das Pulver geschlagen wurde, enthalten sind. Je feiner das Pulver ist, in um so kürzerer Zeit und mit um so geringeren Mengen Menstrum gelingt die vollständige Erschöpfung der Substanz.

Das Pulver ist, bevor es in den Percolator eingetragen wird, mit dem Menstrum zu befeuchten, und zwar wie die Pharmacopoe vorschreibt, soweit, dass es angequollen ist, aber nicht zusammenballt. Ph. U. S. schreibt in jedem einzelnen Falle die Menge des zur Befeuchtung nöthigen Menstrums vor. Im Allgemeinen wird man je nach dem Habitus der Substanz und der Trockenheit des Pulvers selbst, 75 — 150 Gewichtsprocente der Substanz an Menstrum bedürfen. Beim Einpacken des aufgequollenen Pulvers in den Percolator ist es angezeigt, Schichte für Schichte desselben mit einem passenden Stempel niederzudrücken, um die Bildung von Hohlräumen vollständig zu vermeiden. Lässt man nach der vorgeschriebenen Maceration die Extractflüssigkeit unten abtropfen, so ist es nothwendig, durch stetes Nachgiessen das Niveau der Flüssigkeit immer einige Centimeter über der Substanz zu erhalten. Durch Umstülpen einer, mit dem Menstrum vollgefüllten passenden Flasche auf den Rand des Percolators lässt sich diese Forderung leicht erfüllen. Aus dem Texte der Pharmacopoe ist diese Forderung nicht bestimmt ersichtlich, und doch wird bei Nichtbeachtung derselben die Extraction bedeutend verzögert.

Zur Verdrängung schreibt die Pharmacopoe die achtfache Gewichtsmenge Alkohol von der angewandten Substanz vor.

Auch bei dem früheren Digestionsverfahren war dieselbe Alkoholmenge vorgeschrieben, es würde daher diesbezüglich das neue Verfahren keinen Vortheil bieten. Allein bei der praktischen Durchführung zeigt es sich, dass solche Alkoholmengen zur vollständigen Erschöpfung der Drogen nicht nothwendig sind.

Nach der Ph. U. S. genügt schon in den meisten Fällen die vier- bis fünffache Menge an Menstrum, um die Substanzen zu erschöpfen. Auch wir haben uns von der Richtigkeit dieser Verhältnisse überzeugt. So wurde beispielsweise 1 Kilogramm Plv. Aconiti mit 5 Kilogramm 70 Procent Alkohol percolirt. Das gesammelte Percolat zeigte einen Trockenrückstand von 4·87 Procent. Der Rückstand wurde weiters dreimal mit je 1 Kilogramm Alkohol verdrängt und in jedem dieser Percolate der Trockenrückstand separat bestimmt; er betrug der Reihe nach 0·43, 0·29 und 0·18 Procent. Die letzten 3 Kilogramme Flüssigkeit enthielten also im Ganzen 9·2 Gramme Trockenextract, während die zuerst gesammelten 5 Kilogramme 243·5 Gramme Trockenextract enthielten. Diese 9 Gramme Extract lohnen wahrlich nicht den Aufwand an Zeit und Alkohol, abgesehen davon, dass durch die grössere Dauer der Wärmeeinwirkung, welche zur Verdampfung der grösseren Flüssigkeitsmenge nothwendig ist, die Güte des Extractes beeinträchtigt wird. In einem zweiten Falle wurde bei der Darstellung von Extr. Acori das Wurzelpulver mit der 4·5fachen Menge 70 procentigen Alkohols percolirt. Die zuletzt abtropfende Flüssigkeit zeigte einen Trockenrückstand von 0·4 Procent. Man hätte also auch hier durch weitere Percolation im besten Falle für jeden weiter aufgebrauchten Liter Alkohol 4 Gramme Extract bekommen. Bei den Extracten, welche aus Kräutern dargestellt werden, verhält sich die Sache scheinbar anders, indem bei der Percolation mit der sechs- bis achtfachen Alkoholmenge die ablaufende Flüssigkeit immer noch einen erheblicheren Trockenrückstand zeigt. So war bei Extr. Belladonnae nach Verdrängung des Blattpulvers mit der fünffachen Alkoholmenge der Trockenrückstand 2·43 Procent, nach weiterer Verdrängung, nach der sechsfachen Alkoholmenge 1·13 Procent, nach der siebenfachen Alkoholmenge 0·8 Procent, nach der achtfachen Alkoholmenge 0·5 Procent.

Dieser grössere Trockenrückstand besteht jedoch zum grossen Theile aus Chlorophyll, welches zumeist in dem später aufgegossenen Alkohol in Lösung geht. Man wird also auch bei diesen Extracten die vollkommene Verdrängung mit der fünf- bis sechsfachen Alkoholmenge erreichen. Jedenfalls ist es angezeigt, sich in jedem einzelnen Falle durch Bestimmung des Trockenrückstandes von dem Gange der Operation zu überzeugen.

Die durch die Percolation erhaltenen alkoholischen Flüssigkeiten sind durch Destillation aus dem Wasserbade vom Alkohol zu befreien und der Rückstand (nach dem Wortlaute der Pharmacopoe) zur Extractconsistenz einzudampfen.

Es wird jedoch nicht angezeigt sein, dieses nur so ohne Weiteres zu thun, denn die in der Destillirblase zurückbleibende Extractlösung enthält eine Menge Stoffe ausgeschieden, welche in das fertige Extract nicht hineingehören. Durch den Alkohol sind ursprünglich Harze, Chlorophyll, Fette etc. in Lösung gegangen, welche nach dem Abdestilliren des Alkohols sich in der wässerigen Flüssigkeit ausscheiden. Von diesen ist die Extractlösung zuerst durch Absetzen und Filtriren zu reinigen und dann erst zur Extractdicke einzudampfen. Dass dieses die Pharmacopoe nicht direct vorschreibt, ist zu bedauern und wird in manchen Fällen zu Zweifel Anlass geben. Das Eindampfen hat auf dem Wasserbade zu geschehen, und zwar unter denselben Vorsichtsmassregeln, wie bei den wässerigen Extracten; da sich dabei jedoch abermals Stoffe harziger Natur ausscheiden, so ist es angezeigt, von Zeit zu Zeit Alkohol zuzusetzen, bis das Extract eine vollkommen gleichmässige Beschaffenheit zeigt. Man verwendet hiezu zweckmässig den früher von dem Extract abgezogenen Alkohol. Der Ueberschuss des letzteren wird am besten für die nächste Darstellung desselben Extractes aufbewahrt und darf namentlich bei den narkotischen Extracten zu nichts Anderem verwendet werden. Wo im grösseren Massstabe gearbeitet wird, ist es auch zweckmässig, jenen Alkohol durch Destillation wieder zu gewinnen, welcher nach vollendeter Percolation von der gepulverten Droge zurückgehalten wird.

Aetherische Extracte.

Die Darstellung der ätherischen, wie der ätherweingeistigen Extracte hat in derselben Weise wie bei den alkoholischen Extracten zu geschehen, nur entfällt hier die vorausgehende Durchfeuchtung der Substanz mit dem Menstrum. Man hat hier hauptsächlich auf die grosse Flüchtigkeit des letzteren Rücksicht zu nehmen und die Percolation in wohl verschliessbaren Apparaten, die Destillation bei höchstens 40—50° im Wasserbade vorzunehmen. Sehr zu empfehlen sind für die Darstellung dieser Extracte die continuirlich wirkenden Extractionsapparate, welche heute in zahlreichen Constructionen im Handel vorkommen und von denen sich für das pharmaceutische Laboratorium namentlich diejenigen von Dr. Christ in Berlin, Thorn in Hamburg oder Wegelin und Hübner in Halle a. d. Saale eignen.

Trockene, narcotische Extracte.

Die narkotischen Extracte lässt die Pharmacopoe, damit dieselben leicht in Pulverform verabfolgt werden können, durch Mischen mit der gleichen Gewichtsmenge Milchzucker bei gelinder Wärme austrocknen und den nach dem Austrocknen sich ergebenden Gewichtsverlust durch Milchzucker ergänzen. Dieser Vorschrift haften einige Mängel an, und gelingt es beispielsweise bei Extr. Cannabis ind. oder Extr. Secalis cornuti überhaupt nicht, nach Zusatz von nur der gleichen Gewichtsmenge Milchzucker je ein trockenes Pulver herzustellen. Behufs Darstellung der trockenen narkotischen Extracte sind von jeher die verschiedenartigsten Vorschläge und Bestimmungen getroffen worden. Milchzucker, Dextrin, Amylin, Plv. liquiritiae etc. werden alle zu gleichem Zwecke verwendet; unbestreitbar am besten eignet sich hiezu Gummipulver, denn die damit eingetrockneten Extracte ziehen keine Feuchtigkeit an und lassen sich sowohl zu Pulver wie für Lösungen verwenden. Bei der Darstellung nimmt man ebensoviel Gummipulver, als man Extract auszutrocknen beabsichtigt, bringt es in einer Schale auf ein Wasserbad und setzt so viel Wasser hinzu, dass ein zäher Gummischleim entsteht. Man setzt diesem die abgewogene Extractmenge hinzu und subigirt ganz gleichförmig und lässt unter stetem Rühren bis zur Gewichtsconstanz austrocknen. Man wiegt dann das Ganze ab und setzt noch so viel Gummipulver hinzu, dass das Gesammtgewicht doppelt so gross, als die zur Austrocknung verwendete Extractmenge ist. Nach dem Erkalten wird dasselbe zu feinem Pulver gestossen, durch ein feines Seidensieb geschlagen und das Product in trockenen Gläsern mit Glasstöpsel aufbewahrt. Die so hergestellten Extractpulver sind unbegrenzt haltbar und ziehen keine Feuchtigkeit an, wie dieses namentlich bei den mit Milchzucker bereiteten Extracten der Fall ist.

Lösungen von Extracten.

Die Pharm. Germ. II gestattet auch, für Recepturzwecke Lösungen von narkotischen Extracten vorräthig zu halten und lässt zu diesem Zwecke 10 Theile Extract in 6 Theilen Wasser, 1 Theil Spiritus und 3 Theilen Glycerin auflösen. Will

man diese Lösungen auch tropfenweise verwenden, so ist es geboten, durch Austropfen aus dem Aufbewahrungsgefässe festzustellen, wie viele Tropfen 1 Gramm wiegen und das Resultat an dem Gefässe zu vermerken. Hat man sich trockene Extracte mittelst Gummipulver in obiger Weise hergestellt, so kann man diese Extractlösungen entbehren.

Allgemeine Eigenschaften und Aufbewahrung. Die Extracte sollen im Allgemeinen die vorgeschriebene Consistenz besitzen und in ihrem Geruche und Geschmacke mit der Ursprungssubstanz übereinstimmen. Ihre Farbe ist meistens eine braune und lassen unter sonst gleichen Verhältnissen die lichteren Extracte eine sorgfältigere Darstellung voraussetzen. Die Extracte dürfen ferner in keiner Weise verdorben, dürfen nicht angebrannt noch verschimmelt sein, keine fremden Zusätze sowie auch keine Metalle, namentlich kein Kupfer, enthalten. An die Löslichkeit der Extracte stellt die Pharmacopoe keine bestimmten Forderungen, dieselbe ist auch sehr verschieden, im Allgemeinen sollen jedoch die Extracte in jener Flüssigkeit vollkommen löslich sein, die zu ihrer Darstellung verwendet wurde.

Die Aufbewahrung hat an einem kühlen, trockenen Orte zu geschehen, am zweckmässigsten in einer mit diesen Attributen ausgestatteten Materialkammer. Kellerräume sind meist feucht und pflegen darin die Extracte oft zu schimmeln. Als Aufbewahrungsgefässe sind am zweckmässigsten für die dicken Extracte Porzellantöpfe mit übergreifendem Deckel zu verwenden. Für dünne Extracte weithalsige Glasflaschen mit übergreifender Blechkappe. Die trockenen Extracte halten sich besser, wenn sie in gröberen Stücken und nicht zu feinem Pulver verrieben aufbewahrt werden. Solche, die trotzdem leicht Feuchtigkeit anziehen, wie Extr. Rhei etc., stellt man sammt Gefäss in mit Blech ausgefütterte Holzkisten, welche luftdicht schliessen und im Innern eine mehrere Centimeter hohe Schichte von Aetzkalk enthalten, welcher öfters erneuert werden muss.

Prüfung. Die Prüfung der Extracte war bis jetzt sehr vernachlässigt, zumeist wohl deshalb, weil es an einfachen und zuverlässigen Prüfungsmethoden mangelte. Erst in letzterer Zeit sind zahlreiche und eingehendere Untersuchungen auch auf diesem Gebiete gemacht worden, welche es erlauben, wenn auch nicht für alle, so doch für eine Reihe der wichtigsten Extracte, Identitäts- und Reinheitsproben anzugeben, sowie den Gehalt an wirksamer Substanz festzustellen. Trotzdem bleibt auf diesem Gebiete noch viel zu leisten übrig und verdient gerade dieses Capitel die vollste Aufmerksamkeit der Standesgenossen.

Um die Extracte auf Kupfer zu prüfen, wird die wässerige, im Verhältnisse von 1 : 4 bereitete Lösung derselben mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und in die Lösung ein blanker Eisenstab eingetaucht. Derselbe darf nach dem Erkalten der Flüssigkeit keinen röthlichen Kupferüberzug zeigen. Zweckmässig ist auch der von Hirsch empfohlene Vorgang, statt eines Eisenstabes einen glatten Zinkstab zu verwenden, wobei sich Kupfer durch einen roth glänzenden, Zinn durch einen grauweissen und Blei durch einen grauen Ueberzug des Zinkstabes kenntlich macht. In zweifelhaften Fällen äschert man 3—5 Gramme des fraglichen Extractes vollkommen ein und untersucht die Asche nach dem Gange der qualitativen Analyse.

Um die Identität der einzelnen Extracte festzustellen, sind zahlreiche allgemeine wie Specialreactionen ermittelt worden, welche indess nicht in allen Fällen das gehalten haben, was sie versprachen. Es werden daher bei den einzelnen Extracten nur jene Identitätsreactionen angeführt werden können, welche mehrseitig vorgeschlagen und auch von uns bestätigt gefunden wurden. Von allgemeinen Untersuchungsmethoden, welche man ursprünglich zur Beurtheilung von Identität und Reinheit der Extracte als geeignet gehalten hat, besitzen wir bis heute nur wenige. Anfänglich war man der Ansicht, dass man in der Bestimmung des Aschengehaltes sowie in der Bestimmung der Alkalität der Asche solche Anhaltspunkte finden werde. Zahlreiche und von verschiedenen Seiten angestellte Untersuchungen haben indess gezeigt, dass

die Resultate bei denselben Extracten oft sehr erheblich von einander abweichen, so dass auf diesem Wege keine Anhaltspunkte zu gewinnen sind.

Von Feldhaus wurde neuerer Zeit als allgemeine Prüfung der Extracte die Forderung aufgestellt, dass jedes Extract in jener Flüssigkeit vollkommen löslich sein muss, die zu seiner Darstellung angewendet wurde. Es müssen daher die alkoholischen Extracte in dem Alkohol der bestimmten Stärke, ätherweingeistige Extracte in diesem, ätherische in Aether etc. vollkommen löslich sein. Man löst nach Feldhaus 0·5 Extract in der zwanzigfachen Menge der betreffenden Flüssigkeit, das Unlösliche wird auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen.

Einen weiteren Anhaltspunkt für Reinheit und Identität einzelner Extracte bietet die Ermittelung der Säurezahl. Man löst zu diesem Zwecke 1 Gramm Extract in einem Becherglase in Wasser, wenn nöthig unter Zusatz von säurefreiem Alkohol, und bestimmt die freie Säure mit einer Zehntelnormal-Kalilauge und blauem Lackmuspapier (Tüpfelprobe). Wir werden die auf solche Art ermittelten Zahlen in einer späteren Tabelle anführen.

Von mehreren Seiten wird ferner eine allgemeine Prüfung, namentlich der käuflichen Extracte, auf einen Dextrinzusatz empfohlen. Die hiezu vorgeschlagenen Methoden sind jedoch noch nicht allseitig ausgebildet.

Einen zweckentsprechenden Untersuchungsgang schlägt V. d. Mark vor. Nach demselben werden 2 Gramme Extract in 50 Centimeter Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt, abfiltrirt, nachgewaschen, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, abermals filtrirt und mit 2 Procent Salzsäure invertirt. Nach dem Neutralisiren wird dann mit Fehling'scher Lösung titrirt. Werden von der Gesammtflüssigkeit nicht mehr als 2·5 Cubikcentimeter Fehling'scher Lösung reducirt, so kann ein Extr. Belladonnae oder Extr. Hyoscyami als frei von zugesetztem Dextrin angesehen werden. Für die anderen Extracte ist letzteres Verhältniss noch nicht festgestellt, und müsste erst an reinen Extracten ermittelt werden. Jedenfalls wird der Verbrauch von Fehling'scher Lösung bei den verschiedenen Extracten sehr variiren, und beispielsweise bei Extr. Graminis ein bedeutend grösserer sein.

Den wichtigsten Theil der Extractuntersuchung bildet die Feststellung des Gehaltes an wirksamer Substanz, insbesonders des Alkaloidgehaltes. Schon seit langer Zeit war man bestrebt, entsprechende Methoden auszuarbeiten, und hat namentlich Draggendorf in seiner „Werthbestimmung der starkwirkenden Arzneimittel“ die ersten diesbezüglichen Untersuchungen veröffentlicht. Das von Draggendorf gewählte Verfahren, Titriren der in schwefelsaurer Lösung befindlichen Präparate mittelst Jodkalium-Quecksilberchlorid, gibt jedoch keine genauen Resultate, indem bekanntlich nebst den Alkaloiden auch noch zahlreiche andere Stoffe, namentlich Eiweisskörper, durch obiges Reagens gefällt werden. Es wurde daher diese Methode der Alkaloidbestimmung in den Extracten allgemein aufgelassen. Wenn trotzdem heute von Amerika aus sogenannte Standard-Extracte in den Handel kommen, von denen eine bestimmte Quantität durch eine genau bestimmte Menge Mayer'scher Lösung gefällt wird, so wird man einer solchen Gehaltsfixirung nicht allzu grosse Bedeutung beimessen dürfen.

Untersuchungen neuester Zeit haben festgestellt, dass durch das sogenannte Ausschüttelungsverfahren der Alkaloidgehalt in den Extracten am einfachsten und sichersten ermittelt werden kann, und war es nur nöthig, dieses Verfahren in seinen Details der Natur der einzelnen Extracte anzupassen. Genau genommen, ist dieses Verfahren nichts Anderes, als eine den einzelnen Fällen angepasste Abänderung oder Vereinfachung jener Methode, welche Stass-Otto und Draggendorf zur Ausmittelung organischer Gifte ausgearbeitet haben, und welche bis heute mit bestem Erfolge in der forensischen Chemie angewendet wird.

Schwierigkeiten bietet diese Methode nur insofern, als beim Ausschütteln der Extractlösungen mit Chloroform oder Aether leicht Emulsionbildung eintritt, was die vollkommene Trennung der einzelnen Flüssigkeitsschichten oft unmöglich macht. Es waren daher alle Verbesserungsvorschläge dahin gerichtet, diesem Uebelstande abzu-

helfen, und wollen wir im Nachfolgenden jene allgemeinen Methoden der Alkaloidbestimmung in den narkotischen Extracten anführen, welche zur Zeit als die geeignetsten erkannt sind.

Zur Alkaloidbestimmung in Extr. Aconiti, Belladonnae, Hyoscyami und Strychni schlagen wir folgenden Weg ein:

Methode I: 7·5 Gramme des zu prüfenden Extractes werden in ein Porzellanschälchen abgewogen und in 10 Cubikcentimeter Wasser gelöst. Die Extractlösung bringt man in einen Messkolben von 150 Cubikcentimeter, spült die Schale sorgfältig mit 5 Cubikcentimeter Wasser nach und setzt nun in ganz kleinen Partien Alkohol von 95⁰ hinzu, nach jedem Alkoholzusatze die Mischung sorgfältig bewegend. Setzt man den Alkohol nur in ganz kleinen Partien nach und nach hinzu, so scheiden sich die Eiweisskörper des Extractes in ganz zarten Flocken aus und man braucht kein Einschliessen der Alkaloide zu befürchten. Man füllt solcher Art mit Alkohol bis zur Marke und stellt für 3—4 Stunden bei Seite. Es werden dann 100 Cubikcentimeter gleich 5 Gramm Extract abfiltrirt, in eine Porzellanschale gebracht, 25 Cubikcentimeter Wasser hinzugesetzt und nun unter stetem Rühren der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Man stellt hierauf die wässerige Extractlösung zur vollkommenen Abscheidung der harzartigen Körper einige Stunden bei Seite, und filtrirt schliesslich durch ein angefeuchtetes Filter in einen verschliessbaren Scheidetrichter, das Filter auf das Sorgfältigste nachwaschend. Die so vorbereitete Extractlösung (20—25 Cubikcentimeter), welche sauer reagirt, wird mit 15—20 Cubikcentimeter Chloroform ausgeschüttelt.

Nach 2—3 Stunden sammelt man das Chloroform in einem geradwandigen Krystallisirschälchen und stellt zur Verdunstung und eventuellen weiteren Prüfung bei Seite. Diese Chloroformlösung enthält theils harzartige Körper, theils in dem Extracte vorhandene freie organische Säuren und kann mitunter zur Identitätsbestimmung des Extractes sehr werthvollen Beitrag leisten.

Darauf wird die Extractlösung mit kohlensaurem Kali deutlich alkalisch gemacht und dreimal nacheinander mit 20, 10 und 5 Cubikcentimeter Chloroform ausgeschüttelt. Bei jeder Ausschüttelung lässt man die Flüssigkeiten 2—3 Stunden in Contact und sammelt die Chloroformlösung der Alkaloide in einem geradwandigen Krystallisirschälchen.

Man lässt hierauf das Chloroform, am besten bei Zimmertemperatur, verdunsten und trocknet über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte. In solcher Weise werden die Alkaloide in sehr reiner Form meist auch schön krystallisirt erhalten. Sollte man Ursache haben, an der Reinheit der Alkaloide zu zweifeln, so löse man nochmals unter Weinsäurezusatz im Wasser, filtrire und schüttle nach dem Alkalischmachen, wie früher, mit Chloroform aus. Letzteres ist namentlich bei den aus Blättern erzeugten Extracten nothwendig.

Die so erhaltenen Alkaloide verwendet man nach dem Abwägen zweckmässig zur Anstellung der betreffenden Alkaloidreactionen.

Ein ähnliches Verfahren, bei welchem jedoch die ausgeschüttelten Alkaloide nicht gewogen, sondern mittelst einer Hundertstel-Normalsäure titrirt werden, haben Bekurts und Holst ausgearbeitet. Dasselbe lautet für Extractum Aconiti, Belladonnae und Hyoscyami wie folgt:

Alkaloidbestimmung nach Bekurts und Holst.

Methode II: 2·5 Gramme Extract werden in einer Mischung von 3 Cubikcentimenter Alkohol und 6 Cubikcentimeter Wasser gelöst; die Lösung wird mit 1 Cubikcentimeter Salmiakgeist versetzt und dreimal mit je 20, 10 und 10 Cubikcentimeter Chloroform hintereinander ausgeschüttelt. Von den vereinigten Chloroformausschüttelungen wird das Chloroform abdestillirt, der Rückstand mit 5 Cubikcentimeter einer Zehntelnormal-Salzsäure aufgenommen, worauf einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, filtrirt und das Filter mit Wasser nachgewaschen wird. Das Filtrat wird unter Zusatz von Cochenille als Indicator mit einem Hundertelnormal-Alkali titrirt. Die zur Sättigung verbrauchten Cubikcentimeter Hundertstelnormal-Alkali

werden von den 5 Cubikcentimetern $^1/_{10}$-N = 50 Cubikcentimeter Hundertstelnormal-Salzsäure abgezogen und der Rest der letzteren auf das betreffende Alkaloid berechnet.

$$1 \text{ Cubikcentimeter Hundertstelnormal-Salzsäure} = \begin{cases} 0\cdot00289 \text{ Atropin} \\ 0\cdot00289 \text{ Hyoscyamin} \\ 0\cdot00533 \text{ Aconitin.} \end{cases}$$

Für Extr. Strychni geben Bekurts und Holst des grösseren Alkaloidgehaltes wegen eine geringe Abänderung der obigen Verhältnisse.

Es werden 2 Gramme Extract mit 5 Cubikcentimeter Salmiakgeist, 5 Cubikcentimeter Wasser und 10 Cubikcentimeter Spiritus bis zur Lösung geschüttelt und dann, wie oben, mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge werden durch Destillation von Chloroform befreit, der Rückstand wird in 15 Cubikcentimeter einer Zehntelnormal-Salzsäure aufgenommen, und weiters wie oben mit Hundertstelnormal-Alkali zurücktitrirt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter einer Hundertstelnormal-Salzsäure mit 0·00364 multiplicirt gibt die Menge der in 2 Grammen Extract enthaltenen Gesammtalkaloide an. Bei diesem Factor ist angenommen, dass Strychnin und Brucin in gleichen Mengen in dem Extracte enthalten sind, was nach den Untersuchungen von Bekurts in den meisten Fällen annähernd zutrifft.

Diese Methode von Bekurts und Holst ist in ihrer Ausführung sehr einfach, und zeichnet sich, wie Methode I, auch dadurch aus, dass die Ausführung ohne besondere Apparat ein dem Laboratorium einer jeden Apotheke vorgenommen werden kann. Bedenklich erscheint nur das Erwärmen der ausgeschüttelten Alkaloide mit einer Zehntelnormal-Salzsäure, indem man unwillkürlich hiebei Verluste an Salzsäure annimmt, wodurch ein richtiges Resultat ganz in Frage gestellt würde. Bekurts hat zwar durch Versuche nachgewiesen, dass beim Erwärmen von einigen Minuten auf dem Wasserbade der Titer der Zehntelnormal-Salzsäure nicht geändert wird, trotzdem wird es angezeigt sein, bei diesem Punkte der Analyse die nöthige Sorgfalt obwalten zu lassen.

Löst man den Chloroformrückstand in einigen Cubikcentimetern säurefreien Alkohols und setzt dann erst die Zehntelnormal-Salzsäure hinzu, so kann man das Erwärmen ganz umgehen.

Ein Uebelstand bei der angeführten Methode ist auch der, dass bei Kräuterextracten Chlorophyll in die Chloroformausschüttelung übergeht und dieses dann bei der Titration die Farbenwandlung des Indicators verdeckt. Bekurts schlägt in solchen Fällen vor, das Extract in folgender Art vom Chlorophyll zu befreien:

5 Gramme der chlorophyllhältigen Extracte werden in 50 Cubikcentimeter verdünntem Alkohol gelöst, mit etwas überschüssigem Barytwasser versetzt und auf 150 Cubikcentimeter aufgefüllt. Nach dem Absetzen wird filtrirt und aus dem Filtrate der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt und 75 Cubikcentimeter des Filtrates, welche 2·5 Grammen des in Arbeit genommenen Extractes entsprechen, zur Consistenz eines Syrups eingedampft, mit 6 Cubikcentimeter Wasser, 3 Cubikcentimeter Spiritus und 1 Cubikcentimeter Ammoniak aufgenommen, mit Chloroform ausgeschüttelt und die farblosen Chloroformauszüge in der früher angegebenen Weise weiter verarbeitet.

Durch die Behandlung der chlorophyllhältigen Extracte mit Aetzbaryt wird das Chlorophyll als das in Alkohol unlösliche Bariumsalz der Kyanophyllinsäure abgeschieden; besondere Versuche haben gezeigt, dass dabei die Alkaloide nicht mit gefällt werden.

Auch bei der Alkaloidbestimmung der mit Süssholzpulver eingetrockneten Extracte (Ph. Germ.) empfiehlt Bekurts in gleicher Weise vorzugehen.

Alkaloidbestimmung nach L. v. Italie.

Methode III. Die früher angeführten Mängel der Bekurts'schen Alkaloidbestimmungsmethode haben auch L. von Italie veranlasst, ein passendes Verfahren auszuarbeiten, welches diese Fehler ausschliesst. Nach demselben werden 5 Gramme Extract unter Ansäuern mit 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 = 20)

in Wasser zu 50 Cubikcentimeter gelöst, 1—2 Stunden lang macerirt und dann mit 25 Cubikcentimeter Bleizuckerlösung (1=10) versetzt. Nach dem Absetzen werden durch ein trockenes Filter 50 Cubikcentimeter abfiltrirt, diese mit 16 Cubikcentimeter, wie oben verdünnter Schwefelsäure vermischt und von Neuem 50 Cubikcentimeter abfiltrirt. Dann wird im Scheidetrichter mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt und dreimal mit dem gleichen Volumen Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wird abdestillirt, der Alkaloidrückstand in 5 Cubikcentimeter verdünntem Alkohol gelöst und mit einer Hundertstelnormalsalzsäure und Cochenille als Indicator titrirt. Die aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter einer Hundertstelnormalsäure sich ergebende Alkaloidmenge ist auf 2·5 Gramm Extract zu berechnen.

Bei Extr. Strychni werden blos 2 Gramme Extract in Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure zu 20 Cubikcentimeter gelöst, nach einstündiger Maceration werden 10 Cubikcentimeter Bleizuckerlösung zugesetzt, filtrirt, und 20 Cubikcentimeter Filtrat mit 5 Cubikcentimeter wie oben verdünnter Schwefelsäure versetzt und abermals 20 Cubikcentimeter abfiltrirt.

Diese werden mit Ammoniak alkalisch gemacht und, wie oben, mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösungen werden abdestillirt und der Alkaloidrückstand in 15 Cubikcentmeter Zehntelnormalsäure gelöst und mit einem Hundertstelnormal-Alkali zurücktitrirt. Die gefundene Alkaloidmenge ist auf 1 Gramm Extract zu berechnen.

Alkaloidbestimmung nach E. Dieterich.

E. Dieterich ist der Ansicht, dass man einer Extractlösung durch Ausschütteln mit Chloroform nicht alle Alkaloide entziehen kann und schlägt deshalb nachstehende Methode vor:

IV. Man löst

2·0 Extract

in

3·0 dest. Wassers,

vermischt, ohne stark zu drücken, mit

10·0 Marmor-Aetzkalk,

welchen man vorher zu gröblichem Pulver rieb, und füllt die Mischung sofort in den unten mit einem 2 Centimeter hohen Wattepfropfen verschlossenen Barthel'schen Extractionsapparat. Man verbindet nun den Apparat, nachdem man das dazu gehörige Dreiröhrensystem aufgesetzt hat, mittelst durchbohrten Korkes mit einer Kochflasche von 150 bis 200 Cubikcentimeter Inhalt, in welche man

30·0 säurefreien Aethers

wog, klemmt den Hals der Kochflasche in einen Halter und bringt sie über ein nicht zu heisses Wasserbad. Die Entwicklung der Aetherdämpfe und damit verknüpft die Extraction wird nun sofort beginnen und wird dadurch geregelt, dass man die Entfernung zwischen Wasserbad und Kochflasche vermehrt oder vermindert.

Bei Extractum Aconiti, Belladonnae und Hyoscyami extrahirt man 30, höchstens 45 Minuten, während Conium-Extract mindestens 2 Stunden beansprucht.

Der Vorsicht wegen extrahirt man mit Aether stets ein zweites Mal, falls durch die erste Extraction auch bei Einhaltung der vorgeschriebenen Zeit nicht alles Alkaloid gewonnen wäre. Diese zweite Lösung dampft man für sich ab und controlirt auf diese Weise den Erfolg der ersten Extraction.

Die Methode Dieterich hat nicht von allen Seiten ungetheilte Anerkennung erfahren, indem namentlich von Bekurts Zersetzung der Alkaloide durch die Kalkbehandlung beobachtet wurde, wodurch die Ausbeute an Alkaloid natürlich erniedrigt wird. Eine solche Zersetzung tritt namentlich leicht ein, wenn man das Gemenge von Extract und Aetzkalk einige Stunden liegen lässt, bevor man mit Aether extrahirt. Ferner kann es auch vorkommen, dass feiner Kalkstaub in die Aetherlösung mitgerissen wird, wodurch bei der Titration das Resultat erhöht wird. Es ist deshalb bei dieser Methode geboten, sich genau nach der gegebenen Vorschrift zu halten.

Im Vorstehenden wurden jene vier Methoden der Alkaloidbestimmung in den Extracten angeführt, welche bis heute am meisten benützt werden. Um sich davon zu überzeugen, was jede einzelne dieser Methoden leistet, wurde ein indifferentes Extract, und zwar Extractum Gentianae, mit reinem, bei 100° getrocknetem Atropin versetzt und in diesem Extracte der Alkaloidgehalt genau nach jeder der früher angeführten Methoden bestimmt.

Es wurde 1·072 Gramm reines Atropin nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure in wenig Wasser gelöst und dieser Lösung Enzianextract zugesetzt und auf das Gleichförmigste verrührt. Das Gesammtgewicht des so zubereiteten Extractes betrug 48·20 Gramme, so dass der Gehalt an reinem Atropin 2·217 Procent betrug.

Bei der darauf folgenden Untersuchung wurden nach den vier Methoden folgende Procente Atropin erhalten:

I. Kremel	II. Bekurts u. Holst	III. v. Italie	IV. Dieterich
2·32	2·25	1·75	1·96
2·12	1·78	2·14	2·00
1·98	1·90	2·05	1·85
2·14	1·97	1·98	1·93 im Mittel.

Wir erhielten also nach jeder Methode, wenn auch nicht absolut, so doch annähernd richtige Zahlen, und ist somit heute die Möglichkeit geboten, den Alkaloidgehalt der narkotischen Extracte mit ziemlicher Genauigkeit festzustellen, namentlich wenn man es nicht bei einer Bestimmung bewenden lässt, sondern aus zwei oder drei Untersuchungen das Mittel zieht.

Extractum Aconiti radicis. Sturmhutwurzel-Extract. Extrait d'aconit (racine). Extract of Aconite (root.).

Die bis jetzt für dieses Extract angegebenen Identitätsreactionen sind, soweit es sich um Farbenreactionen handelt, als wenig zuverlässig zu bezeichnen. Am geeignetsten zu diesem Zwecke erscheint noch die von der Pharmacopoe-Commission des deutschen Apothekervereines vorgeschlagene Geschmacksprüfung. 0·01 Gramme des Extractes auf die Zunge gebracht, verursacht Anfangs einen süssen, später nachhaltig brennend kratzenden Geschmack, nachträglich tritt Empfindungslosigkeit der Zunge, ähnlich wie bei Cocaïn, gleichzeitig jedoch ein eingenthümliches Prickeln auf.

Diese Erscheinungen verursacht jedoch nur ein frisch bereitetes Extract, während ältere Extracte, welche bei der Untersuchung oft noch einen bedeutenden Alcaloidgehalt zeigen, diese Geschmacksempfindungen nicht hervorrufen. Da die letzteren aber schon durch die geringsten Spuren von Aconitin verursacht werden, so muss man annehmen, dass beim längeren Aufbewahren der Extracte das Aconitin zersetzt wird. Es hat deshalb die Alkaloidbestimmung im Aconitextracte nur einen fraglichen Werth, denn die isolirten Alkaloide sind wahrscheinlich Zersetzungsproducte. Wir fanden bei der Untersuchung von selbstbereitetem, frischen Extracte (nach der früher angegebenen Methode I.) einmal 1·14 Procent, in einem zweiten Falle 1·90 Procent Alkaloide. Die zu diesen Extracten verwendeten Wurzelknollen hatten einen Alkaloidgehalt von 0·34, resp. 0·69 Procent. Die Extractausbeute betrug 24·2 und 28·0 Procent.

Die von anderen Autoren nach verschiedenen Methoden gefundenen Alkaloidmengen schwanken zwischen 1·25 bis 4·85 Procent.

Das officinelle, aus den Wurzelknollen bereitete Extract ist in seiner Wirkung bedeutend stärker, als ein aus Blättern bereitetes, was jedoch nur durch exacte physiologische Prüfung festzustellen ist. Bei der chemischen Prüfung treten betreffs des Alkaloidgehaltes keine auffallenden Unterschiede hervor. Kyritz und Traub, welche mehrere Blätterextracte untersuchten, fanden bei

Extr. Aconiti fol. aquos 2·56—2·89 Procent,
bei Extr. Aconiti fol. alcoh. 2·99—2·27 Procent an Alkaloiden.

Das Wurzelextract ist von den Pharmacopoeen Austr., Fenn., Gall., Germ., Hung., Rom., Russ., Suec. und U. S., das Blätterextract von der Belg., Brit., Dan., Fenn., Gall., Graec., Helv., Hisp., Neerl., Norv. und Russ. vorgeschrieben. Einzelne Pharmacopoeen führen also beide Extracte.

Extractum Belladonnae foliorum. Tollkirschenblätter-Extract. Extrait de Belladone. Extract of Belladonna.

Zur Darstellung dieses, sowie aller aus Blättern bereiteten spirituosen Extracte, wäre nochmals hervorzuheben, dass man nach der Vorschrift der Pharmacopoe Präparate erhält, welche das gesammte, aus den betreffenden Pflanzentheilen herrührende Chlorophyll enthalten. Um letzteres zu entfernen, ist die nach der Abdestillirung des Alkohols zurückbleibende Extractlösung nach dem Erkalten zu filtriren.

Die Entfernung des Chlorophylls ist für jeden Fall angezeigt; denn nicht nur dass chlorophyllhältige Extracte für die Dispensation unzweckmässig sind, indem sie sich weder völlig lösen, noch vollkommen ausgetrocknet werden können, so wird namentlich durch dasselbe der Alkaloidgehalt und mithin auch die Wirkung des Extractes herabgesetzt.

In einem gegebenen Falle wurden aus 6 Kilogrammen Tollkirschenblätter 1·14 Kilogramme chlorophyllfreies Extract erhalten. Die abgeschiedene Chlorophyllmenge betrug 240 Gramme und würde, wenn es im Extracte verblieben wäre, den Alkaloidgehalt des letzteren um den fünften Theil vermindert haben.

Um die Identität des Tollkirschenextractes auf chemischem Wege festzustellen, ist es angezeigt, mit dem bei der Alkaloidbestimmung erhaltenen Alkaloide die von der Pharmacopoe für das Atropin vorgeschriebene Vitali'sche Farbenreaction vorzunehmen. Zu letzterer wäre zu bemerken, dass beim Eindampfen mit rauchender Salpetersäure und darauffolgenden Zusatz von alkoholischer Kalilauge, auch Veratrin eine ähnliche violette Farbenerscheinung wie Atropin gibt.

Es ist deshalb in zweifelhaften Fällen angezeigt, diese Reaction nach der Beckmann'schen Modification vorzunehmen und das Alkaloid mit wenig salpetrigsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure zu verreiben und dann wässerige Kalilauge zuzusetzen. Bei dieser Modification gibt nur Atropin eine rothviolette Färbung.

Vom Bilsenkrautextract lässt sich das Tollkirschenextract auf diese Weise nicht unterscheiden, da Hyoscyamin und Atropin obige Farbenreaction gemeinsam haben; letzteres Extract enthält jedoch einen Schillerstoff, die Chrysatropasäure, durch dessen Isolirung der Unterschied vom Bilsenkrautextracte festgestellt werden kann. Man schüttelt zu diesen Zwecke die wässerige Extractlösung mit Chloroform aus, lässt letzteres verdampfen und nimmt den Verdampfungsrückstand in einigen Cubikcentimetern heissen destillirten Wasser auf. Die filtrirte wässerige Lösung gibt beim Tollkirschenextract auf Zusatz von 1 Tropfen Ammoniak eine intensive gelb-grüne Fluorescens. Dieselbe Fluorescenserscheinung fand ich nur noch bei dem kaum zur Verwendung gelangenden Extracte aus Scopolina atropoides.

Um den Alkaloidgehalt im Belladonna-Extracte festzustellen, geht man zweckmässig nach der im allgemeinen Theile der Extracte von uns angegebenen Methode (1) vor.

Es ist jedoch bei diesem Extracte angezeigt, das gewonnene Atropin behufs Reinigung nochmals in salzsäurehältigem Wasser zu lösen und nach dem Alkalischmachen neuerdings mit Chloroform auszuschütteln.

In seinem Alkaloidgehalte unterscheidet sich das jetzige Extract nicht namhaft von dem Wurzelextracte der früheren Pharmacopoe. Wir fanden in dem jetzt officinellen Blätterextracte 2·24 Procent Atropin, während zahlreiche Untersuchungen des Wurzelextractes uns durchschnittlich 2·5 Procent Atropin ergaben.

Kyritz und Traub, welche Extracte der Pharmacopoea Helvetica untersuchten, die das Extract gleichfalls aus getrockneten Blättern mittelst Alkohol darstellen

lässt, fanden 2·02—2·16 Procent Atropin. Ob indess der Alkaloidgehalt nicht grösseren Schwankungen unterworfen ist, werden erst weitere Untersuchungen zeigen müssen.

Das Extract der Pharm. Germ., welches aus dem Safte der frischen Blätter dargestellt wird, enthält durchschnittlich 1·2 bis 1·5 Procent Atropin.

Aus den getrockneten Blättern lassen das Tollkirschenextract nebst der Pharm. Austr. auch noch die Pharm. Dan., Fenn., Helv., Norv., Russ., Suec. und U. S. darstellen, während die Pharm. Belgic., Brit., Gall., Germ., Graec. und Hisp. die frischen Blätter hiezu verwenden. Die Pharm. Brit., Gall., Hung. und Rom. führen das Wurzelextract.

Die Ausbeute bei dem officinellen Extracte beträgt annähernd 20 Procent.

Extractum Chinae. China-Extract. Extrait de quinquina. Extract of Cinchona.

Die Pharmacopoe lässt dieses Extract durch Auskochen der Rinde mit der 48fachen Wassermenge darstellen. Wir haben schon im allgemeinen Theile über die Extracte hervorgehoben, dass es zweckmässiger wäre, dieses Extract auf kaltem Wege zu bereiten. Die daselbst angeführten Zahlen beziehen sich auf ein Extract, welches noch nach der früheren Pharmacopoe aus einer Rinde mit 2 Procent Alkaloidgehalt dargestellt war. Auch weitere Resultate, die wir mit einer Rinde, welche der neuen Pharmacopoe entspricht, erhalten haben, lassen den obigen Ausspruch gerechtfertigt erscheinen. Eine Cultur-Chinarinde (succirubra) mit einem Gehalte von 4·5 Procent an ätherlöslichen Alkaloiden, ergab bei der Extractbereitung nach Vorschrift der Pharmacopoe 19·7 Procent Extract mit einem Gesammtalkaloidgehalt von 6·25 Procent, von welch' letzteren 4·75 Procent ätherlöslich waren. Bei der Darstellung von Extr. chinae. frig. par. durch Percolation mit der 6fachen Wassermenge, wurden gleichfalls 19·0 Procent trockenes Extract erhalten, welches 8·0 Procent Gesammtalkaloide und 6·92 Procent ätherlösliche Alkaloide enthielt. Auch in diesem Falle wurde auf kaltem Wege, bei gleicher Ausbeute ein alkaloidreicheres Extract erhalten, ausserdem hatte man im letzteren Falle zur Extraction blos die sechsfache Wassermenge verbraucht, während nach der Pharmacopoevorschrift die 48fache Wassermenge der in Arbeit genommenen Rinde zur Erschöpfung vorgeschrieben ist, welcher Umstand namentlich bei der Concentration der Extractbrühen in's Gewicht fällt.

Aus derselben Rinde wurde auch durch Percolation mit der 5fachen Menge 70 Procent Alkohols ein alkoholisches Extract dargestellt. Die Ausbeute betrug 26 Procent, der Gehalt des Extractes an ätherlöslichen Alkaloiden war 12 Procent. Da in den alkoholischen Extracten auch eine bedeutende Menge der Gerbstoffe vorhanden ist, so ist nicht einzusehen, warum die Pharmacopoeen nicht diesem Extracte den Vorzug geben.

Die von den einzelnen Pharmacopoeen für das Chinaextract gegebenen Vorschriften sind sehr verschieden; ein auf kaltem Wege bereitetes, wässeriges Extract führen die Pharm. Belgic., Germ., Helv., Neerl. und Russ., während die anderen Pharmacopoeen das wässerige Extract meist durch Kochen oder durch Digestion darstellen lassen. Ein alkoholisches Extract führen auch die Pharm. Belgic., Gall., Germ., Helv., Hisp., Neerl. und U. S. Die englische Pharmacopoe führt ein Fluidextract, welches durch Percolation mit glycerin- und salzsäurehältigem Wasser dargestellt wird. Ein ähnliches Extract, welches aber im Vacuum eingedampft ist, wird jetzt häufig unter den Namen Extr. Chinae liquid. de Vrij in den verschiedenen Zeitschriften empfohlen. Man kann dasselbe jedoch auch ohne Vacuumapparat bereiten und befeuchtet zu diesem Zwecke gepulverte Chinarinde, deren Alkaloidgehalt zuerst bestimmt wurde, mit einem Gemisch von Salzsäure (73 HCl auf 300 Alkaloide), Glycerin (10 Procent von der angewandten Rinde) und Wasser, bringt in einen Percolator und erschöpft nach 24stündiger Maceration mit destillirtem Wasser, wozu

ungefähr die fünffache Menge nöthig ist. Die erhaltene klare Flüssigkeit wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bei möglichst niederer Temperatur so weit eingedampft, dass das Product dem Gewichte der in Arbeit genommenen Rinde entspricht. Aus der früher angeführten Culturrinde wurde auch dieses Extract dargestellt, welches 3·38 Procent ätherlösliche Alkaloide enthielt. Dieses Extract ist in Wasser klar löslich und wird namentlich zur Darstellung von Medicinalweinen empfohlen.

Prüfung. Um den Alkaloidgehalt im Chinaextracte zu bestimmen, verfährt man in derselben Weise, wie es die Pharmacopoe bei der Rinde vorschreibt. Es genügt jedoch, wenn man 5 Gramme Extract in Untersuchung zieht und ebenso von den anderen Materialen überall blos die Hälfte verwendet. Das Extract ist hiebei in geringer Menge 50procentigen Alkohols zu lösen und letzterer von der Gesammtmenge des Alkohols in Abrechnung zu bringen.

Die Identität eines Chinaextractes lässt sich feststellen, wenn man mit den bei der Alkaloidbestimmung erhaltenen Alkaloiden die von der Pharmacopoe auch für das Chinin vorgeschriebene Identitätsprobe (Thalleiochinreaction) vornimmt.

Extractum Conii herbae. Schierlingkraut-Extract. Extrait de ciguë. Extract of Hemlock.

Löst man einige Gramme des Extractes in Wasser, versetzt die Lösung mit Aetzkalk oder Aetzlauge und lässt dieselbe verkorkt einige Zeit stehen, so wird man an dem eigenthümlichen, mäuseharnähnlichen Geruche des Coniin die Identität des Extractes leicht feststellen können. — Was die Bestimmung des Coniin betrifft, so geht man in folgender Weise vor: 7·5 Gramme Extract werden in wenig Wasser (10—15 Cubikcentimeter) gelöst, der Lösung nach und nach 95procentiger Alkohol zugesetzt, bis die Gesammtmenge der Flüssigkeit 150 Cubikcentimeter beträgt. Der in einem Kolben befindlichen Lösung werden 10 Gramme frisches Kalkhydrat zugesetzt, verkorkt und das Ganze unter öfterem Schütteln 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wird filtrirt, das Filtrat mit circa 1·5 Grammen Weinsäure versetzt, vom abgeschiedenen Kalk und Ammoniumtartarat abermals abfiltrirt und 100 Cubikcentimeter dieses Filtrates (= 5 Gramme Extract) unter Zusatz von 25 Cubikcentimeter Wasser auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit. Nach dem Erkalten wird die wässerige Lösung durch ein befeuchtetes Filter in einen Scheidetrichter filtrirt, das Filter nachgewaschen und die saure Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Nach der Entfernung des Aethers wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und jetzt der Flüssigkeit durch dreimaliges Ausschütteln mit Aether alles Coniin entzogen.

Die ätherische Coniinlösung bringt man in einen entsprechenden Kolben, versetzt ungefähr mit der gleichen Menge vollkommen säurefreien Alkohol, dann mit einer bestimmten Menge (circa 25 Cubikcentimeter) eine Hundertstel-Normalsalzsäure und titrirt mit ebenso starker Natronlauge und Lackmus oder Cochenille als Indicator, zurück. 1 Cubikcentimeter einer Hundertstel-Normalsäure entspricht 0·00127 Coniin ($C_8H_{17}N$).

In dieser Weise vorgenommene Alkaloidbestimmungen ergaben bei dem jetzt officinellen Extracte einmal 0·20 Procent, bei einem zweiten Extracte 0·28 Procent Coniin.

Der Coniingehalt des früher officinellen Extractes schwankte zwischen 0·2 bis 0·4 Procent. Das Extract der Schweizer Pharmacopoe wird gleichfalls durch Behandeln der getrockneten Blätter mit Alkohol erhalten. Kyritz und Traub fanden darin 0·35—0·40 Procent Coniin. Nach den Pharm. Germ. II und Hung. II ist dieses wenig gebrauchte Extract nicht mehr officinell.

Die Ausbeute beträgt beiläufig 25 Procent.

Extractum Graminis. Queckenwurzel-Extract. Extrait de chiendent. Extract of Triticum.

Dieses Extract entbehrt bis jetzt einer Identitätsreaction. Der eigenthümlich süsse Geschmack, sowie die bedeutende Reductionsfähigkeit gegenüber Fehling'scher Lösung bieten jedoch genug Anhaltspunkte zu dessen Erkennung. Dasselbe enthält ausser milchsauren und äpfelsauren Salzen hauptsächlich Triticin, den Schleimstoff der Graswurzel, welcher durch Erhitzen leicht in Levulose übergeführt wird, ferner Mannit und Levulose. Da die wässerige Lösung des Triticin gleich der Levulose linksdrehend wirkt, so könnte ein Zusatz von rechtsdrehenden Zuckerarten leicht auf polarimetrischem Wege ermittelt werden. O. Schweissinger (Ph. Centrh. 1886, 597), der zuerst eine solche Prüfung empfahl, gibt für die 10 procentige Extractlösung bei Anwendung des Wild'schen Polaristrobometers eine Linksdrehung von — 5·3 vor dem Invertiren und von — 7 nach dem Invertiren an. Beim Titriren mit Fehling'scher Lösung fand ich vor dem Invertiren 49·9 Procent, nach dem Invertiren 56·1 Procent auf Traubenzucker berechnete reducirbare Substanz. Wurde die Extractlösung zuerst mit Bleiessig behandelt, dann entbleit und jetzt mit Fehling'scher Lösung titrirt, so entsprach der Verbrauch der letzteren Lösung blos 39·16 Procent Traubenzucker. Annähernd dieselben Zahlen gibt auch Schweissinger an obiger Stelle an.

Zur Darstellung wäre zu erwähnen, dass die durch zweimal 24 stündige Maceration gewonnenen Auszüge, grosse Neigung zum Sauerwerden zeigen und deshalb die Vorschrift der Germ., die Queckenwurzel mit der fünffachen Menge kochenden Wassers unter 6 stündiger Digestion auszuziehen, empfehlenswerther ist. Aus dem gleichen Grunde wäre es zweckmässiger, das Extract zur dicken Consistenz einzudampfen und im Bedarfsfalle durch Lösen von 3—4 Theilen Extract in 1 Theil des Wassers das flüssige Extract herzustellen. Um ein in Wasser vollkommen klar lösliches Extract zu erhalten, ist es nothwendig, dasselbe, wenn es Syrupconsistenz erlangt hat, nochmals in 4 Theilen Wasser zu lösen, zu filtriren und einzudampfen.

Extractum Hyoscyami foliorum. Bilsenkrautblätter-Extract. Extrait de jusquiame. Extract of Henbane.

Auch dieses Extract wird jetzt gleich dem Tollkirschen- und Schierlingextracte aus den getrockneten Blättern durch Percolation mit 70 Procent Alkohol dargestellt. Während es jedoch bei den zwei genannten Extracten gelingt, nach dem Abdestilliren des Alkohols aus den restirenden Extractlösungen durch Filtration das ausgeschiedene Chlorophyll zu entfernen, ist dieses bei dem Bilsenkrautextracte nur zum geringsten Theile der Fall. Es unterscheidet sich deshalb das jetzt officinelle Extract von dem früheren durch seine mehr grüne Farbe.

Durch Extraction der trockenen Blätter mit Alkohol, lassen dieses Extract noch die Pharm. Dan., Fenn., Helv., Hisp., Norv., Rom., Suec. und U. S. darstellen, während die übrigen Pharmacopoeen, mit ihnen die Germ. und Hung., dieses Extract aus dem Safte der frischen Blätter (oder Kräuter) darstellen lassen.

In einem frisch bereiteten Extracte fanden wir 0·32 Procent Hyoscyamin, in dem früher officinellen Extracte 0·4 Procent. Schweissinger fand in dem Extracte der Pharm. Germ., welches in seiner Darstellung mit demjenigen der Austr. VI übereinstimmt, 0·18—0·44 Alkaloide. Kyritz und Traub hingegen fanden in dem Extracte der Pharm. Helv. 0·76—0·844 Procent. Annähernd so hohe Zahlen fanden Bekurts und Holst sowie E. Dieterich.

Die Identität des Bilsenkrautextractes kann in der beim Tollkirschenextracte angegebenen Weise festgestellt werden.

Die Ausbeute beträgt 25 Procent.

Extractum Hydrastidis fluidum. Flüssiges Gelbwurzel-Extract. Extrait liquide de Hydrastis. Fluid Extract of Hydrastis.

Dieses letzterer Zeit so häufig angewandte Extract ist bis jetzt nur in der amerikanischen Pharmacopoe officinell. Selbe lässt 100 Gramme feinst gestossene Gelbwurzel (Pulver Nr. 60) mit 30 Grammen 75percentigen Alkohols durchfeuchten und hierauf im Percolator mit demselben Alkohol 48 Stunden maceriren und dann vollständig erschöpfen. 85 Cubikcentimeter des zuerst abtropfenden Percolats sind für sich zu sammeln, die übrige Flüssigkeit ist zu einem weichen Extracte abzudampfen, in dem zuerst gesammelten Percolate zu lösen und durch Zusatz von Alkohol obiger Stärke das Ganze auf 100 Cubikcentimeter zu bringen.

Von dieser als Muster geltenden Vorschrift weicht diejenige der österreichischen Pharmacopoe in einigen Punkten ab. Zuerst sind die Cubikcentimeter in Gramme umgewandelt, da bei uns auch die flüssigen Medicamente gewogen und nicht, wie in England oder Amerika, gemessen werden. Ferner entspricht bei dem Extracte der Austr. 1 Gramm Droge, 1·5 Grammen Extract, während im Allgemeinen bei Fluidextracten 1 Gramm Droge 1 Cubikcentimeter oder 1 Gramm Extract gleichkommt.

Wir haben diese Abweichung der Pharmacopoe schon früher als unzweckmässig bezeichnet, da hiedurch sowohl in Bezug auf Dosirung als auch den Begriff der Fluidextracte, eine Verwirrung geschaffen wird und trotzdem die beabsichtigte Verhinderung von Ausscheidungen in den Extracten aus nachfolgenden Gründen nicht erreicht wird. Die Pharmacopoe verdrängt mit 70 Procent Alkohol, sammelt die zuerst ablaufenden 85 Gramme für sich und lässt das übrige Percolat vom Alkohol befreien und zu einem dünnen Extracte eindampfen. Letzteres ist gewiss ein sehr dehnbarer Begriff und kann veranlassen, dass das zweite Percolat einfach zu 65 Grammen eingedampft wird (was auch ein dünnes Extract ergibt), welche mit den zuerst gesammelten 85 Grammen Percolat vermengt 150 Gramme Fluidextract ergeben. Bei einer solchen Darstellungsweise wird jedoch der Alkoholgehalt des Präparates ein zu niedriger und scheidet sich in diesem Falle ein grosser Theil der wirksamen Bestandtheile aus. Wir haben hier absichtlich das Extrem als Beispiel angeführt, es bleibt jedoch selbst zwischen den wahrscheinlichen Grenzen ein bedeutender Spielraum für den Alkoholgehalt, so dass das Extract von sehr verschiedenem Wirkungswerthe ausfallen kann.

Sollen schon einmal aus 100 Grammen Droge 150 Gramme Extract gewonnen werden, so ist gar kein Grund vorhanden, warum man nicht zuerst 125 Gramme Percolat reservirt und in diesem dann das Extract aus dem übrigen Percolat auflöst. Dadurch wird erstens eine grössere Menge des concentrirten Auszuges dem Einflusse der Wärme entzogen und zweitens auch ein Präparat mit gleichförmigerem Alkoholgehalt und deshalb auch von gleichförmigerer Zusammensetzung erhalten.

Das officinelle Präparat stellt eine gelbbraune, mitunter schwach fluorescirende Flüssigkeit von eigenthümlich bitterem Geschmacke dar, aus welcher sich häufig ein gelber, unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinender Niederschlag von Berberin ausscheidet. Das specifische Gewicht bei 15° C. beträgt 0·945, der Trockenrückstand 14·0 Procent.

Der Aschengehalt des Extractes ist schwankend und beträgt 0·2—0·5 Procent. Die Asche reagirt schwach alkalisch. Bei der Bestimmung der wirksamen Bestandtheile wurden in einem selbst bereiteten Extracte 2·28 Procent Berberin und 0·76 Procent Hydrastin gefunden.

Das im Handel vorkommende alkoholische Extract schwankt in seiner Zusammensetzung beträchtlich und fanden wir beispielsweise dessen specifisches Gewicht zu 0·970—0·983, den Trockenrückstand von 17·3—23 Procent schwanken, Vulpius fand specifische Gewichte von 0·972—1·133, ebenso G. B. Schmidt 1·008—1·07. Letzterer fand einen Trockenrückstand von 15·8—24·0 Procent bei 5·2 Procent und 6·6 Procent Gesammtalkaloiden.

Nebst dem alkoholischen Fluidextracte kommt auch ein wässeriges, annähernd 50 Procent Glycerin enthaltendes Präparat im Handel vor, welches für die äusserliche Anwendung bestimmt ist. Wir fanden dessen specifisches Gewicht mit 1·144 bei einem Gehalte von 1·80 Procent Berberin und 0·75 Procent Hydrastin. Ein als farbloses Hydrastin-Extract im Handel vorkommendes Präparat war eine Lösung von 0·23 Procent Hydrastinhydrochlorat in wässerigem Glycerin.

Um in dem Gelbwurzelextracte die Menge des Berberins und Hydrastins zu bestimmen, fällt man aus 20 Grammen Extract das Berberin mit Salpetersäure als Nitrat, wäscht den Niederschlag mit wenig Wasser, trocknet und wiegt. Aus der restirenden sauren Flüssigkeit wird das Hydrastin durch Aetznatron frei gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherlösung entzieht man das Alkaloid durch Ausschütteln mit schwefelsäurehältigem Wasser, und aus letzterer Lösung wird das Alkaloid abermals durch Alkali frei gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt das Hydrastin in ziemlich reinen Krystallen.

Die letzteren können zur Ausführung der Identitätsreactionen benützt werden. Die am meisten charakteristische Reaction ist folgende: Man löst etwas Hydrastin in schwefelsäurehältigem Wasser und setzt vorsichtig 1—2 Tropfen einer verdünnten Permanganatlösung hinzu. Die Farbe der letzteren verschwindet und die Flüssigkeit zeigt eine starke, blaue Fluorescens. Grösserer Permanganatzusatz zerstört diese Erscheinung.

Ferner ist reines Hydrastin in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte mit schwachgelber Farbe löslich, welche beim Erwärmen in Dunkelviolettblau übergeht.

Extractum Liquiritiae. Süssholzextract. Extrait de reglisse. Extract of Liquorice.

Zur Feststellung der Identität genügt einerseits der eigenthümlich süsse Geschmack, wie auch der Umstand, dass die wässerige Extractlösung mit Säuren sowie sauer reagirenden Salzen einen reichlichen flockigen Niederschlag von Glycyrrhizin bildet, welcher in Alkohol wie in Ammoniak vollkommen löslich ist.

Für die Beurtheilung der Güte dieses Extractes ist die klare Löslichkeit in Wasser, der angenehme süsse Geschmack, sowie der Gehalt an Glycyrrhizin massgebend. Um letzteres zu bestimmen, werden 5 Gramme Extract in beiläufig 50 Cubikcentimeter Wasser gelöst, hierauf ebensoviel 90 procent. Alkohol zugesetzt und die Lösung filtrirt. Das Filter wird mit annähernd 45 procent. Alkohol gut nachgewaschen, hierauf die Gesammtflüssigkeit in eine Porzellanschale gebracht und unter stetem Rühren der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Zu dem Rückstande setzt man nach dem Erkalten 2—3 Cubikcentimeter verdünnte Schwefelsäure, wodurch das Glycyrrhizin als flockiger Niederschlag ausgeschieden wird. Dieser wird auf einem kleinen Filter gesammelt und mit Wasser gut ausgewaschen. Man löst hierauf den Niederschlag auf dem Filter durch Aufgiessen von 90 procent. Alkohol und sammelt das Filtrat in einer kleinen, tarirten Glas- oder Porzellanschale. Die alkoholische Lösung des Glycyrrhizins wird nach Zusatz von etwas Ammoniak auf dem Wasserbade eingedampft und schliesslich bei 100° C. getrocknet und als Glycyrrhizin-Ammoniak ($C_{44}\ H_{62}\ (NH_4)\ NO_{18}$)? gewogen. Bei der Darstellung des Extractes nach Vorschrift der Pharmacopoe geht der grösste Theil des Glycyrrhizingehaltes der Wurzel in das Extract über; um dieses noch vollständiger zu erreichen, lässt die amerikanische Pharmacopoe bei der Extraction etwas Ammoniak zusetzen, was die Lösung des Glycyrrhizins begünstigt.

Das Extract der ungarischen Pharmacopoe ist flüssig.

In gleicher Weise, wie das Extract, ist auch der Succus liquiritiae zu prüfen. Die Pharmacopoe schreibt zwar gleich der Germ. II vor, dass der Succus 75 Procent (U. S. 60 Procent) wasserlösliche Bestandtheile enthalten müsse, für die Beurtheilung der Handelswaare ist jedoch eine solche Prüfung nicht hinreichend, indem dieselbe häufig mit wasserlöslichen Extractivstoffen verunreinigt ist, die sich in Folge ihrer Löslichkeit

der Entdeckung entziehen. Durch den weniger süssen und minder angenehmen Geschmack, sowie durch die geringere Färbung der wässerigen Lösung gibt sich ein solcher Succus gleichfalls zu erkennen. Eine Glycyrrhizinbestimmung gibt dann die zuverlässigste Auskunft. Bemerkenswerth ist noch, dass der Aschengehalt des verfälschten Succus meist bedeutend niedriger ist, sowie auch, dass dessen Asche häufig neutral reagirt, während die Asche der guten Handelswaare stets stark alkalische Reaction zeigt. Die Glycyrrhizinbestimmung hat genau in derselben Weise, wie bei Extract. liquiritiae angegeben wurde, zu geschehen.

Die Untersuchung einer Reihe verschiedener Handelssorten gab nachstehende Resultate:

Succus liquiritiae	Procent Glycyrrhizin	Procent Asche
I	5·88	2·90
II	8·06	6·44
III	8·30	5·64
IV	9·75	8·64
V	11·90	5·64
VI	20·26	11·79
VII	20·80	9·28

Nr. 1 war von allen untersuchten Proben, auch dem Geschmacke und der wenig gefärbten wässerigen Lösung nach, das schlechteste Product, was auch durch den niedrigen Glycyrrhizingehalt bestätigt wurde. Auch der Aschengehalt war bei Nr. 1 von allen untersuchten Proben am niedrigsten und reagirte die Asche neutral, während bei allen anderen Proben dieselbe stark alkalische Reaction zeigte. Die Proben VI und VII, welche den grössten Glycyrrhizingehalt zeigten, waren Mustersendungen aus Damascus, und soll diese Waare erst in nächster Zeit in den europäischen Handel gelangen. Auch B. Dyer fand, dass der Aschengehalt bei verfälschtem Succus ein bedeutend niederer ist und bis unter 2 Procent sinken kann. Auch soll nach demselben der Kaligehalt der Asche bei verfälschten Sorten ein bedeutend niederer sein, als bei der unverfälschten Waare.

Extractum Malatis Ferri. Aepfelsaures Eisenextract. Extrait de fer malique. Extract of malic iron.

Die wässerige Lösung des Extractes gibt sowohl mit gelbem wie mit rothem Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag, ebenso enthält die Asche des Extractes bedeutende Mengen Eisenoxyd, welche beide Umstände die Identität des Extractes nachweisen. Dass man selbst bei diesem Extracte gezwungen sein kann, auf die Identität zu prüfen, beweist der von C. Daudt veröffentlichte Fall (Pharm. Zeitung 1887, 127), wo ein käuflich bezogenes Extract keine Eisenreaction zeigte. Was die Darstellung betrifft, so wird dieselbe dahin gerichtet sein müssen, ein Extract zu erzielen, welches in 5 Theilen Wasser vollkommen oder nahezu vollkommen löslich ist. Da das Extract hauptsächlich zur Bereitung der äpfelsauren Eisentinctur dient, welche blos eine im obigen Verhältnisse bereitete Lösung des Extractes darstellt, so wird man auch bestrebt sein müssen, ein in diesem Verhältnisse vollkommen lösliches Extract herzustellen. Dieser Anforderung entspricht jedoch ein nach der Vorschrift der Pharmacopoe dargestelltes Extract nur in sehr unvollkommener Weise, indem ein solches Präparat stets bedeutende Mengen eines krystallinischen, in obiger Wassermenge unlöslichen Rückstandes hinterlässt, der aus bernsteinsaurem Eisenoxydul besteht. Werden zerstossene saure Aepfel nach Vorschrift der Pharmacopoe an einem warmen Orte unter Eisenzusatz mehrere Wochen stehen gelassen, so tritt Gährung ein, in Folge deren ein grosser Theil der vorhandenen Aepfelsäure in Bernsteinsäure umgewandelt wird, welche dann als Eisensalz in das Extract übergeht und so die Unlöslichkeit des Extractes verschuldet. Nach Mylius bedarf das bernsteinsaure Eisen 80 Theile Wasser zu seiner Lösung. Zweckmässiger ist daher die Vorschrift der

Pharm. Germ., welche den ausgepressten Aepfelsaft mit Eisenpulver auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwicklung digerirt, hierauf auf 50 Theile mit Wasser verdünnt, mehrere Tage absetzen lässt, filtrirt und zur Extractdicke eindampft. E. Dieterich empfiehlt, da beim Absetzenlassen stets Schimmelbildung eintritt, sofort zu Melagoconsistenz einzudampfen, dann in der vierfachen Wassermenge zu lösen und nach der Filtration einzudampfen.

Was die Bestimmung des Eisengehaltes betrifft, so wird selbe am einfachsten und hinreichend genau in folgender Weise durchgeführt. 2 Gramme Extract werden verascht, die Asche in verdünnter Salzsäure bei Digestion am Wasserbade gelöst, die Lösung in ein Kölbchen filtrirt, mit einem Körnchen chlorsauren Kali oxydirt; jetzt erst das Filter vollkommen nachgewaschen und die Flüssigkeit bis zur Entfernung allen Chlors erhitzt. (Nimmt man die Oxydation im Schälchen selbst vor, so erleidet man durch Spritzen einen Eisenverlust.) Die so vorbereitete Lösung bringt man in eine Stöpselflasche mit wohl eingeriebenem Stopfen, setzt 1—2 Gramme Jodkalium hinzu, stellt bei gelinder Wärme eine Stunde bei Seite, schüttelt wohl um und titrirt schliesslich unter Zusatz von Stärkelösung, mit Zehntelnormal-Natriumthiosulfat-Lösung. 1 Cubikcentimeter der letzteren Lösung entsprechen 0·0056 Gramme Fe.

Der Eisengehalt schwankt zwischen 5—8 Procent.

Das äpfelsaure Eisenextract ist von grünlich-schwarzer Farbe und soll in 5 Theilen Wasser nahezu vollkommen löslich sein. Der Geschmack sei süsslich, eisenartig, keineswegs scharf. Ein scharf schmeckendes Präparat lässt darauf schliessen, dass zur Darstellung statt Aepfel die Früchte von Sorbus aucuparia (Eberesche) verwendet wurden, was jedenfalls unstatthaft ist.

Extractum Opii. Opiumextract. Extrait d'Opium. Extract of Opium.

Da die Pharmacopoe eine nochmalige Lösung und Filtration des dicken Extractes nicht mehr vorschreibt, so ist das jetzt officinelle Opiumextract im Wasser trübe löslich. Es ist die jetzige Vorschrift mit denjenigen der meisten anderen Pharmacopoeen übereinstimmend, blos die Gall., Hisp. und Hung. lassen noch vor dem Eintrocknen eine nochmalige Lösung und Filtration des Extractes vornehmen.

Zur Feststellung der Identität versetzt man die wässerige Extractlösung mit 1 Tropfen Eisenchlorid, wodurch eine dunkelrothe Färbung auftritt (Meconsäure) und hierauf mit 1 Tropfen Kaliumeisencyanidlösung, wodurch in Folge der Reductionsfähigkeit des Morphiums ein blauer Niederschlag entsteht.

Die Ausbeute muss nach der Forderung der Pharmacopoe mindestens 50 Procent betragen, was jedoch nur der Fall ist, wenn man zur Darstellung, wie vorgeschrieben, trockenes Opiumpulver verwendet. Geschieht die Darstellung aus noch feuchten Opiumkuchen, so wird die Ausbeute entsprechend dem Wassergehalte des Opiums eine niedrigere sein.

Der Morphingehalt des Extractes muss nach der Pharmacopoe mindestens 17 Procent betragen. Zu dessen Ermittlung ist das auch von der Pharm. Germ. aufgenommene Flückiger'sche Verfahren vorgeschrieben. Da nach dem letzteren die Morphinausbeuten etwas niedriger sind, als es dem thatsächlichen Morphingehalte entspricht, so wird das Opiumextract mindestens 19—20 Procent Morphin enthalten müssen, wenn es der vorgeschriebenen Gehaltsprüfung Stand halten soll. Es beträgt übrigens bei einem guten Extracte der Gehalt an Morphin 20—25 Procent. Eine Bestimmung des Morphingehaltes schreiben noch die Pharm. Brit., Fenn. und Germ. vor, erstere annähernd 20 Procent, die beiden letzteren gleichfalls mindestens 17 Procent.

Extractum Quebracho fluidum. Flüssiges Quebracho-Extract. Extrait de Quebracho. Extract of Quebracho.

Dieses medicinisch nur selten angewandte Extract wird sonst von keiner anderen Pharmacopoe vorgeschrieben. Die von der Pharmacopoe gegebene Vorschrift weicht im Principe von den, für die anderen officinellen Fluidextracte aufgestellten Vorschriften ab. Es entspricht hier 1 Theil Extract dem gleichen Theile der Droge und ausserdem ist bei der Darstellung das Percolationsverfahren verlassen. Es würde durch Percolation mit verdünntem Alkohol leicht ein mindestens ebenso wirksames Präparat erhalten werden. Pentzold, welcher ursprünglich dieses Extract in den Arzneischatz einführte, liess 10 Theile Rinde mit 10 Theilen Spiritus extrahiren, den Auszug verdampfen, den Rückstand in Wasser lösen, filtriren, abermals eindampfen und das jetzt zurückbleibende Extract in 20 Theilen destillirten Wassers lösen. Auch diese Vorschrift wird man als wenig rationell bezeichnen können. Das officinelle Extract stellt eine braune, Anfangs trübe, nach öfterem Filtriren klar werdende Flüssigkeit dar, welche intensiv bitter schmeckt und annähernd 10 Procent Alkohol enthält. Das specifische Gewicht bei 15° C. beträgt 1·010, der Trockenrückstand 5·36 Procent.

Beim Verbrennen hinterliess das Extract 0·601 Procent einer alkalisch reagirenden Asche. Der Alkaloidgehalt des Extractes lässt sich leicht in folgender Art bestimmen: Man wiegt 15 Gramme Extract in einem 150 Cubikcentimeter-Kolben, füllt hierauf bis zur Marke mit concentrirtem Alkohol und setzt dann 10 Gramme frisch bereitetes Kalkhydrat hinzu. Nach mehrstündiger Digestion und Ersatz des allfällig verflüchtigten Alkohols filtrirt man 100 Cubikcentimeter = 10 Grammen Extract ab und verfährt weiter, wie bei der Bestimmung des Alkaloidgehaltes in den Chinarinden, nur dass man anstatt mit Aether mit Chloroform ausschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleiben die Alkaloide, von welchen in der Quebrachorinde eine ganze Reihe von Fraude und Hesse nachgewiesen wurden und von denen das Aspidospermin und Quebrachin die bemerkenswerthesten sind.

Der Gesammtalkaloidgehalt des Extractes beträgt durchschnittlich 0·23 Procent, derjenige der Rinde ungefähr 1 Procent. Wenn man die in vorher beschriebener Weise isolirten Alkaloide in concentrirter Schwefelsäure löst und hierauf mittelst Glasstab eine geringe Menge einer Lösung von Kaliumbichromat zusetzt, so entsteht eine ähnliche violette Farbenerscheinung wie bei Strychnin.

Extractum Rhamni Purshiani fluidum. Flüssiges amerikanisches Kreuzdorn-Extract. Extrait de Cascara sagrada. Fluid-Extract of Cascara Sagrada.

Die Darstellung dieses Extractes hat in derselben Weise, wie diejenige des amerikanischen Gelbwurzelextractes zu geschehen, nur sind dem Rindenpulver vor der Percolation 10 Procente gebrannter Magnesia zuzusetzen. Letzteres hat den Zweck, den bitteren Geschmack des Extractes zu beseitigen. Ueber die Natur dieses Bitterstoffes liegen bis nun keine ausführlichen Untersuchungen vor, man nimmt allgemein an, dass sich derselbe, unter Einwirkung von, in der Rinde bereits vorhandenen organischen Säuren auf ein in derselben befindliches, für sich nicht bitteres Glykosid, bildet. Wird die Säure durch Magnesia neutralisirt, so tritt keine Abspaltung des Bitterstoffes ein. Dieses Entbitterungsverfahren wird übrigens von den einzelnen Autoren verschieden durchgeführt. So liess ursprünglich Gratzer 500 Gramme Rindenpulver mit einem Brei von 30 Grammen Magnesia usta und 300 Grammen Wasser vermischen und dieses Gemenge zuerst mit starkem und nachträglich mit 70 procentigem Alkohol percoliren. Wright hingegen nimmt auf 450 Gramme fein gepulverte Rinde 60 Gramme gebrannte Magnesia, 900 Gramme Wasser zum Brei vermengt, lässt 12 Stunden stehen, trocknet dann, pulvert, und lässt das Pulver mit verdünntem Alkohol erschöpfen.

Wir haben sowohl nach den beiden letzteren Verfahren, sowie auch nach der Vorschrift der Pharmacopoe das Extract dargestellt, ohne einen wesentlichen Unterschied in den einzelnen Extracten bemerkt zu haben. Obwohl in jedem einzelnen Falle der stark bittere Geschmack zum grössten Theile verschwunden war, so konnte doch bei keinem der drei Extracte von einer absoluten Entbitterung die Rede sein.

Es gebührt deshalb, da die Resultate dieselben sind, der Pharmacopoevorschrift, der Einfachheit halber, der Vorzug. Dass man auch bei diesem Extracte aus demselben Grunde, wie bei Extract. Hydrastidis angeführt wurde, 120 Gramme statt 85 Gramme des ersten Percolates für sich sammeln könne, ist einleuchtend.

Nebst der österreichischen Pharmacopoe führt nur noch die englische das Extract von Cascara sagrada. Letztere sogar ein dickes und ein flüssiges Extract. Das flüssige Extract ist in ähnlicher Art, wie das Extract. Quebracho der Austriaca, zu bereiten.

In bedeutenden Quantitäten wird das Cascara sagrada-Extract von Amerika in den Handel gebracht, und unterscheidet sich die gangbare Handelswaare nicht unwesentlich von dem Präparate der Pharmacopoe. Das amerikanische Extract ist bitter, von gelbbrauner Farbe, etwas concentrirter, alkoholärmer und von saurer Reaction, das Extract der Pharmacopoe braunroth, kaum merklich bitter, mehr alkoholisch und von neutraler Reaction. Bei der Untersuchung treten diese Unterschiede ebenfalls hervor.

	Extract. Cascar. sagrad. Ph. Austr.		Amerik.	
Specifisches Gewicht	0·964		1·036	
Trockensubstanz..........	16·55	Procent	20·22	Procent
Alkohol	66·80	„	40·20	„
Asche	0·711	„	0·723	„
Freie Säure	—	1 Gramm	= 28 mg.	KOH.

Es wird ferner dem entbitterten Extracte eine schwächere Wirkung zugeschrieben. als dem nicht entbitterten. Das Extract der Pharmacopoe wird schon auch deshalb schwächer in seiner Wirkung sein, weil bei demselben erst 3 Theile Extract 2 Theilen Rinde entsprechen, während bei dem amerikanischen 1 Theil Extract 1 Theil Rinde gleich ist. Nach Holmes soll die amerikanische Kreuzdornrinde, gleich der Faulbaumrinde erst nach zweijähriger Lagerung in Verwendung gezogen werden. Schwabe fand in derselben einen krystallinischen Körper, welcher mit dem, aus dem Frangulin der Faulbaumrinde erhaltenen Spaltungsproducte dem Emodin identisch ist.

Extractum Secalis cornuti. Mutterkorn-Extract. Extrait de seigle ergoté. Extract of Ergot, Ergotin.

Auch die Darstellung dieses Extractes hat einige Veränderungen erfahren, und ist auch hier das Percolationsverfahren vorgeschrieben. Die gegebene Vorschrift stimmt mit derjenigen der französischen Pharmacopoe, bis auf die Menge des nachträglich zuzusetzenden Alkohols, vollkommen überein. Von der früheren Vorschrift unterscheidet sich dieselbe durch die geringere Wassermenge, welche zur Extraction vorgeschrieben ist, sowie durch die nur halb so lange Macerationsdauer. Beides zweckmässige Aenderungen, welche eine beschleunigtere Darstellung dieses während der Bereitung so leicht veränderlichen Präparates ermöglichen. Nebstdem ist jetzt zur Ausfällung der Eiweisskörper und eines Theiles der Salze 90 procent. Alkohol vorgeschrieben, während früher 70 procent. Alkohol zur Verwendung gelangte.

Was die Anwendung des Percolationsverfahrens bei diesem Extracte betrifft, so hat man darauf Rücksicht zu nehmen, dass das Pulver nicht zu fein ist, da dasselbe sonst beim Behandeln mit Wasser zu stark aufquillt und eine Percolation dann unmöglich wird. Aus demselben Grunde ist auch das Pulver nur lose in den Percolator

einzutragen. Gelangen grössere Mengen des Mutterkornes im Verdrängungsapparate zur Verarbeitung, so ist es nöthig, durch Einmischen von ausgekochter Holzwolle die Masse im Percolator aufzulockern, denn sonst wird durch die Schwere des Pulvers selbst dasselbe, namentlich in den unteren Partien des Porcolators, zu stark gepresst und dadurch die Percolation gleichfalls verhindert. In der wärmeren Jahreszeit ist es ferner angezeigt, dem zur Percolation verwendeten Wasser etwas Chloroform zuzusetzen, um jede Gährung hintanzuhalten. Hat man diese Vorsichtsmassregeln berücksichtigt, so geht die Darstellung des Extractes nach der Pharmacopoevorschrift ganz glatt vor sich und gelingt es beispielsweise bei praktischer Anordnung ganz leicht, 5 Kilogramme Mutterkorn innerhalb 2 Tagen bis zum Ausfällen der Eiweissstoffe mittelst Alkohol fertigzustellen. Was die Menge des letzteren anbelangt, so weicht hierin die Pharmacopoe von der acceptirten Vorschrift der Pharm. Gallica ab.

Letztere setzt zu dem zur Syrupdicke eingedampften Extracte nur so viel concentrirten Alkohol hinzu, bis die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit zu verlieren beginnt. Dadurch werden zwar die Eiweisskörper weniger vollkommen ausgefällt, als durch die von der österreichischen Pharmacopoe vorgeschriebene Alkoholmenge, hingegen wird das Extract der französischen Pharmacopoe noch einen Theil des Skleromucins enthalten, welches nach Dragendorff neben der Sklerotinsäure zu den wirksamen Bestandtheilen des Mutterkornes gehört. Von dem Extracte der Pharm. Austr., Ed. VI., unterscheidet sich das jetzt officinelle Extract trotzdem kaum merklich, da ja auch dieses Extract wenig oder gar kein Skleromucin enthielt (Skleromucin ist in 50 procent. Alkohol nicht mehr löslich). Der Hauptsache nach bestehen beide Extracte aus Sklerotinsäure, Extractivstoffen, Mykose und Salzen.

Von den Extracten der anderen Pharmacopoeen unterscheidet sich unser Extract nicht bedeutend, indem die meisten Pharmacopoeen Vorschriften geben, welche sich an die ursprünglich von Bonjean im Jahre 1843 veröffentlichte Vorschrift anlehnen. Ein grösserer Unterschied besteht nur gegenüber der Pharm. Germ. II, indem selbe den concentrirten wässerigen Auszug nur mit der gleichen Menge von 70 procent. Alkohol vermengt, wodurch dem Extract ein Theil des Skleromucins erhalten bleibt. Das fertige dicke Extract der Germ. wird ferner zweimal mit seinem gleichen Gewichte concentrirten Alkohols angerührt, wodurch dem Extracte der Germ., welches in seiner Darstellung mit dem Extr. s. c. bis dep. pro inject. Wernich übereinstimmt, etwa 8 Procent von jenen Stoffen entführt werden, aus welchen das Extract der Pharm. Austr. zum grössten Theile besteht. (Angeblich sind es die scharfen, bei subcutanen Injectionen schmerzenden Stoffe.)

Das Mutterkornextract der Pharmacopoe ist in Wasser sowie in 70 procent. Alkohol klar löslich, muss jedoch trotzdem für subcutane Injectionen nur in filtrirter Lösung abgegeben werden. Die Ausbeute beträgt kaum mehr als 10 Procent.

Im Handel kommen eine ganze Reihe von Mutterkornextracten vor, von denen jedes hinsichtlich der Wirksamkeit den ersten Platz einnehmen will. Da mehrere dieser Präparate auch zur häufigeren therapeutischen Anwendung gelangen, so ist es wichtig, das Bemerkenswerthe derselben zu kennen.

Ergotin Wigger. Als ältestes derselben ist das Ergotin Wigger's zu betrachten, welches seiner Darstellung nach nur die in Alkohol löslichen und toxisch wirkenden Bestandtheile des Mutterkornes enthält. Zu seiner Darstellung wird gepulvertes Mutterkorn mit Aether entfettet und dann mit kochendem Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Wasser erschöpft. Das in Wasser unlösliche wird hierauf getrocknet und ist das Ergotin Wigger. Es ist ein rothbraunes, in Wasser und Aether unlösliches, scharf bitter schmeckendes Pulver, welches hauptsächlich Harz, Fuscosklerotin- und Pikrosklerotinsäure, also diejenigen Stoffe, welche die giftigen Eigenschaften des Mutterkornes repräsentiren, enthält.

Ein häufiger angewandtes Präparat ist das Ergotin Bonjean. Nach der ursprünglichen Vorschrift (Comptes rendus, juillet 17, 1843) wird das Mutterkorn mit Wasser erschöpft, der Auszug zur Syrupdicke eingedampft und dann mit einem grossen Ueberschusse von Alkohol versetzt. Hierauf wird filtrirt und das fertige Extract zur Syrupdicke gebracht. Wie ersichtlich, ist diese Vorschrift auch diejenige, welche von den verschiedenen Pharmacopoeen mehr oder weniger vollkommen acceptirt wurde. Für das Originalpräparat wird jedoch geltend gemacht, dass das in Südfrankreich gesammelte wirksamere Rohmaterial auch ein wirksameres Extract liefert. Ergotin Bonjean.

Ein weiteres Präparat ist das Extract. Secalis corn. depurat., welches durch Lösen des officinellen Präparates in 50 procent. Alkohol, Filtriren und abermaligem Eindampfen zur Extractdicke, gewonnen wird. Extract. Secalis corn. depurat.

Von Bombelon, Apotheker in Neuenahr, wird ein angeblich dialysirtes Extract in den Handel gebracht, welches in ärztlichen Kreisen zahlreiche Verehrer hat, dessen Darstellung jedoch geheim gehalten wird. Nach mehrfacher Ansicht stellt dasselbe eine neutralisirte Lösung einer noch unreinen Sklerotinsäure dar. Wir haben einmal das dicke Extract derselben Quelle untersucht und fanden neben geringem Gehalt an freier Säure (1 Gramm Trockenextract = 14 Milligramm KOH) einen hohen (19 Procent) Aschengehalt. Letzterer lässt nicht auf eine Darstellung mittelst Dialyse schliessen. Extract. Secalis cornut. dialysat. Bombelon.

Das Mutterkornextract mit kohlensaurem Natron zu neutralisiren, um es bei der subcutanen Anwendung weniger schmerzhaft zu machen, hat schon früher Madsen empfohlen.

Unter dem Namen Extractum cornutino-sphacelinicum liess endlich Kobert ein Mutterkornextract in den Handel bringen, welches die nach seiner Ansicht allein wirksamen Bestandtheile des Mutterkornes, das Cornutin und die Sphacelinsäure enthielt. Dasselbe erwies sich jedoch, wahrscheinlich seiner halbflüssigen Form wegen, bald nach der Darstellung als unwirksam und scheint auch weiter keine Verbreitung gefunden zu haben. Extractum cornutino-sphacelicum Kobert.

Extractum Strychni. Brechnuss-Extract. Extrait de noix vomique. Extract of Nux vomica.

Zur Darstellung dieses Extractes ist zu bemerken, dass nach dem Abdestilliren des Alkohols von dem Brechnussauszuge sich in der zurückbleibenden wässerigen Extractlösung eine bedeutende Menge fetten Oeles (3—4 Procent von den Strychnossamen) ausscheidet, welche durch Filtration zu entfernen ist. Obwohl eine solche Filtration von der Pharmacopoe nicht vorgeschrieben ist und das abgeschiedene Oel ungefähr 5 Procent Alkaloide enthält, so ist doch die Abscheidung des fetten Oeles durch Filtration für jeden Fall vorzunehmen. Es würde sonst der Fettgehalt des Extractes bis 30 Procent betragen können, was sowohl für die Conservirung als auch weitere Verarbeitung des Extractes wie Lösung oder Austrocknung nur von Nachtheil ist. Auch auf den Alkaloidgehalt des Extractes ist die Entfernung des fetten Oeles von Bedeutung, da derselbe dadurch bedeutend erhöht wird.

Als Identitätsreaction verwendet man das Verhalten des in dem Brechnussextracte in geringer Menge vorhandenen Glykosides, des Loganins, zu Schwefelsäure. Bringt man eine geringe Menge Extract auf ein Porzellanschälchen, setzt einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu und erwärmt, so entsteht eine kirschrothe bis violette Färbung. Versetzt man ferner eine wässerige, mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Strychnosextractes mit Ferrocyankaliumlösung, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von saurem Ferrocyanstrychnin.

Um den Gesammt-Alkaloidgehalt des Extractes festzustellen, verfährt man nach den, bei der Prüfung der Extracte angeführten Methoden. Da jedoch von Bekurts und Holst bei Untersuchungen nach der Dieterich'schen Methode eine Zersetzung des Brucins durch den Kalk beobachtet wurde, so ist es rathsamer, die Prüfung nach einer der drei anderen angeführten Methoden vorzunehmen.

Der Alkaloidgehalt des Extractes ist ein bedeutender und schwankt nach den bis jetzt veröffentlichten Untersuchungen zwischen 16—23 Procent. Der Alkaloidgehalt der Strychnossamen (gepulverte Handelswaare) schwankt zwischen 1·8—2·7 Procent, da man durch Behandeln der Samen mit 70 procent. Alkohol ungefähr 10 Procent Extract erhält, so wird auch der Alkaloidgehalt des letzteren annähernd 20 Procent betragen müssen.

Es kommen leider aber auch Extracte vor, welche in ihrem Alkaloidgehalte weit hinter den angeführten Zahlen zurückbleiben. Die Pharm. Brit. lässt deshalb, um ein gleichförmiges Präparat zu erhalten, den alkoholischen Auszug der Strychnossamen auf seinen Alkaloidgehalt prüfen und dann denselben nur so weit eindampfen, dass ein Extract mit 15 Procent Gesammtalkaloiden resultirt.

Da das Brucin in seiner Wirkung bedeutend schwächer ist als das Strychnin (nach den Untersuchungen von F. A. Falk ist Brucinnitrat in seiner toxischen Wirkung 38·5mal schwächer als Strychninnitrat), so ist es auch von besonderem Interesse, in den Strychnospräparaten neben dem Gesammtalkaloidgehalte auch die Menge des vorhandenen Strychnins zu ermitteln. Zu dieser Bestimmung eignet sich sehr gut die Methode von Bekurts und Holst, welche auf der Abscheidung des Strychnins als saures Ferrocyanstrychnin beruht. $C_{21}H_{22}N_2O_2 + 4\,HCl + K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2O = C_{21}H_{22}N_2O_2H_4Fe(CN)_6 + 4\,KCl + 3\,H_2O$. Dabei scheidet sich, wenn man mit einer mindestens $^1/_2$ procentigen Strychninlösung arbeitet, das letztere vollständig als saures Ferrocyanstrychnin im krystallisirten Zustande aus, während das Brucin in Lösung bleibt. Bekurts und Holst verfahren wie folgt: Die bei der Bestimmung des Gesammtalkaloidgehaltes erhaltenen Alkaloidlösungen werden nach dem Uebersättigen mit Ammoniak auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft (liegt das Alkaloidgemenge im trockenen Zustande vor, so entfällt dieses Eintrocknen), der Rückstand wird in heissem Alkohol gelöst, filtrirt und abermals eingetrocknet. Hierauf wird in Salzsäure gelöst, mit etwas Alkohol versetzt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und aus dieser Lösung die Alkaloide dreimal mit je 20, 10 und 10 Cubikcentimeter Chloroform ausgeschüttelt. Nachdem aus den Chloroformlösungen das Chloroform verjagt ist, werden in dem Rückstande die auf solche Art gereinigten Alkaloide in der von Bekurts angegebenen Weise mittelst Zehntelnormal-Salzsäure und Hundertstelnormal-Kalilauge titrirt. (Die hier angegebene Reinigung des Alkaloidgemenges ist nach Bekurts nothwendig, da sonst die die Alkaloide begleitenden Unreinigkeiten die nachträgliche Abscheidung des sauren Strychninferrocyanats verzögern und die volumetrische Bestimmung der letzteren ungenau machen.) Man macht hierauf die Alkaloidlösung mit Salzsäure stark sauer und versetzt dieselbe solange mit volumetrischer Kaliumferrocyanürlösung (5·184 Gramm im Liter), bis eine filtrirte Probe der Flüssigkeit auf ein mit verdünnter Eisenchloridlösung getränktes Papier gebracht, Blaufärbung hervorruft. Jeder verbrauchte Cubikcentimeter der Kaliumferrocynürlösung entspricht 0·00410 Strychnin.

Eine zweite Trennungsmethode des Strychnins von Brucin stammt von J. E. Gerock. Nach demselben werden aus der neutralen und warmen Lösung des Alkaloidgemenges die letzteren mit Pikrinsäure ausgefällt. Nach einiger Zeit werden die Pikrate auf einem tarirten Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bei 105° C. getrocknet und gewogen. Man klopft nun den Niederschlag so gut als möglich vom Filter in ein Becherglas und giesst Salpetersäure von 1·056 specifischem Gewichte, die auf dem Dampfbade erwärmt wurde, zu wiederholten Malen durch das Filter, um das anhängende Brucinpikrat zu zerstören. Diese Salpetersäure wird nun zur Hauptmenge des Niederschlages gebracht und damit einige Zeit auf dem Dampfbade erwärmt. Hierauf wird genau neutralisirt, mit einer Spur Essigsäure versetzt (Strychninpikrat ist sowohl in Salpetersäure als in Alkalien löslich, in Essigsäure hingegen bei solcher Verdünnung nicht merklich); nach dem vollständigen Erkalten wird das zurückbleibende pikrinsaure Strychnin auf das schon angewandte Filter gebracht und wie früher gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Brucin berechnet

Tabellarische Uebersicht

über die quantitative Beschaffenheit der Extracte der Pharm. Austr. Ed. VII, sowie über deren Verhalten zu einigen Reagentien.

Extractum	Ausbeute in Procenten	Gehalt an wirksamer Substanz in Procenten	Freie Säure 1 g Extract = mg KOH	Verdünnte Salzsäure	Ferrocyankalium + Salzsäure	Jod — Jodkalium	Eisenchlorid	Kohlensaures Natron	Mayer'sche Lösung + Schwefelsäure	Tannin	Fehling'sche Lösung	Alkalische Wismuth-Lösung
Aconiti rad.	24—28	1·4—1·90	16·2	O	O	Opal	dunkler	O	N	N	R	R
Aloës	40—45	—	200	T	O	O	schwarzbraun	dunkler	O	Opal	R	O
Belladonnae fol.	20	2·2	41·5	O	O	Opal	grün braun	O	N	N	R	O
Calami	18—20	—	8·7	O	O	O	dunkler	O	Opal	T	R	R
Calumbae	10	5 Columbin 13·6 Berberin	129	O	O	T	dunkler	O	T	N	O	O
Cannabis indicae	16—22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Centaurii min.	20—25	—	114·4	N	O	O	grün braun	O	N	T	R	O
Chinae	19	6·25 Gesammtalkaloide	45	O	O	braunviolett	grün	dunkler	N	N	R	O
Colocynthidis	20	2·5 Colocynthin 2 Colocynthidin	20	O	O	O	grünlich	O	N	N	R	O
Conii herb.	25	0·2—0·4 Coniin	36	O	O	O	dunkler	Coniingeruch	N	N	R	O
Cubebae	22	—	31	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Filicis maris	15	1·1—1·5 Filixsäure	51	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gentianae	15—30	—	17·2	O	O	O	grün braun	O	O	T	R	R
Graminis	30—35	—	23	Opal	O	O	dunkler	O	N	N	R	R
Granati	18—22	—	70—107	T	T	T	blauer N	braun	Opal	O	R	O
Hydrastidis fluidum	150	2·28 Berberin 0·76 Hydrastin	—	O	O	N	O	O	N	Opal	O	O
Hyoscyami folior.	25	0·3—0·8	28	O	O	O	grün	O	N	N	R	O
Liquiritiae	18—25	6·5 Glycyrrhizin	35·6	N	N	O	grün braun	dunkler	N	N	R	O
Malatis ferri	6—9	5—8 Fe.	61	lichter	blau	O	O	O	O	schwarz N	R	R
Opii	50—55	19—26 Morphin	46—58	O	O	N	blutroth	N	N	N	R	O
Quassiae	5—6	5·4 Quassiin	37	T	O	O	schmutziggrün N	O	N	N	R	O
Quebracho fluidum	100	0·23	0·8	O	O	T	O	O	N	O	R	O
Ratanhiae	11·7	—	17	T	T	N	schmutziggrün N	dunkler	O	O	R	R
Rhamni Purshiani fluid.	150	—	—	N	N	O	dunkler	O	N	O	R	O
Rhei	30—35	2·5 Chrysophansäure	40	O	O	O	blaugrün N	röthlich	O	O	R	R
Scillae	30—35	—	3·6	röthlich	O	O	grünlich	gelblich	O	N	R	O
Secalis cornuti	10—14	—	41—54	O	O	T	dunkler	O	N	N	R	O
Strychni	10	16 - 23 Gesammtalkaloide	42—48	O	kryst. N	N	grünlich	dunkler	N	N	R	O
Taraxaci	40—47	—	17·4	Opal	Opal	O	grüner N	dunkler	O	O	R	O
Trifolii fibrini	30—35	—	52	O	O	O	grüner N	dunkler	Opal	N	R	O

sich aus der Differenz beider Gewichte. Das pikrinsaure Brucin hat das Moleculargewicht 622 und enthält 63·34 Procent Brucin; das pikrinsaure Strychnin hat das Moleculargewicht 562 und enthält 59·43 Procent Strychnin.

Das Verhältniss zwischen Strychnin und Brucin scheint in den Strychnossamen und demzufolge auch in dem Strychnosextracte nicht unbedeutend zu variiren. So fand seiner Zeit Duflos ungefähr $1^1/_2$ mal soviel Strychnin wie Brucin, Merck im Durchschnitt 0·628 Procent Strychnin auf 0·125 Procent Brucin. Neuere Untersuchungen liegen von Bekurts vor, welcher in dem Alkaloidgemenge aus verschiedenen Extracten 42—54 Procent Strychnin auf 46—58 Procent Brucin fand. Wir fanden in selbstbereiteten Extracten einmal 7·3 Procent Strychnin und 14·2 Procent Brucin, in einem zweiten Falle (nach der Methode von Gerock) 9·82 Strychnin und 13.05 Procent Brucin. Flückiger fand kürzlich im Strychnossamen 0·534 Procent Strychnin und 0·727 Procent Brucin.

In vorliegender Tabelle sind die Ausbeuten, der Gehalt an wirksamer Substanz, die freie Säure, sowie das Verhalten der Extracte der Pharm. Austr. Ed., VII, zu einigen Reagentien übersichtlich zusammengestellt. Die Zahlen über den Gehalt an wirksamer Substanz beziehen sich auf die Extracte von der, von der Pharmacopoe vorgeschriebenen Consistenz, hingegen sind die Zahlen für die „freie Säure" mit Ausnahme der Fluidextracte und der Extracte Cubebarum und Filicis maris für die wasserfreien Extracte berechnet. Die Ermittelung der Säurezahl geschah durch Lösen einer gewogenen Menge Extract in Wasser (ausnahmsweise in Alkohol) und Titriren mit einer Zehntelnormal-Natronlauge, bei Verwendung von Lackmuspapier als Indicator.

Die Säurezahl gibt in einzelnen Fällen zur Feststellung der Identität eines Extractes recht brauchbare Anhaltspunkte. So unterscheidet sich beispielsweise das Extr. centaurii minoris von den anderen bitteren Extracten, wie Extr. Gentianae oder Extr. Trifolii, durch die hohe Säurezahl. Ebenso hat das Colombo Extract, welches seiner chemischen Zusammensetzung nach dem Extr. Hydrastidis sehr nahe steht, eine hohe Säurezahl, während eine solche dem Extr. Hydrastidis mangelt. Es lassen sich ferner durch eine bedeutend erhöhte Säurezahl auch jene Extracte erkennen, welche durch eine verschleppte Darstellung in saure Gährung übergegangen sind.

Ebenso gibt das Verhalten der Extractlösungen (es wurden einprocentige Lösungen verwendet) zu den angeführten Reagentien recht auffallende Unterschiede, und wird man durch Ausführung der angegebenen Reactionen in zweifelhaften Fällen leicht die Identität eines Extractes feststellen können. Die in der Tabelle angeführten Abkürzungen bedeuten: T. = Trübung, N. = Niederschlag, R. = Reduction, Opal. = Opalisirung. Das Verhalten der Extracte zu concentrirten Säuren gibt nur in seltenen Fällen charakteristische Erscheinungen. Uebergiesst man eine Hanfkorn grosse Menge Extract auf einem Porzellanschälchen mit einigen Tropfen der concentrirten Säuren, so werden durch Salpetersäure nur einzelne Proben Aloëextract Anfangs gelb, dann grünlich, Strychnosextract hingegen orangefarben. Durch concentrirte Schwefelsäure wird Cubebenextract carminroth, Strychnosextract beim Erwärmen kirschroth etc.

Extractum Carnis. Fleischextract. Extrait de viande. Extract of Meat.

Die Darstellung geschieht heutzutage wohl ausschliesslich in grossen Fabriken, die sich meist in Gegenden befinden, wo der überaus niedrige Fleischpreis die Darstellung des Extractes zu verhältnissmässig niedrigen Gestehungskosten ermöglicht. Die bedeutendsten dieser Anstalten sind die „Liebig-Compagnie" in Fray-Bentos und die Compagnie Kemmerich zu St. Elena in Argentinien. Für die Bereitung des Fleischextractes gab Liebig folgende Vorschrift: Von Fettgeweben, Sehnen und Knochen befreites Fleisch wird mittelst Maschinen zu einem Brei zerhackt, mit dem doppelten Gewichte Wasser übergossen, im Dampfbade unter öfterem Umrühren eine Stunde lang erhitzt, colirt, der Rückstand ausgepresst und dann wieder mit der gleichen Gewichtsmenge heissen Wassers ausgezogen, colirt und abgepresst. Die Auszüge

werden soweit verdunstet, dass das rückständige Liquidum ungefähr 3 Theile von 10 Theilen des angewandten Fleisches beträgt, dann völlig erkaltet klar colirt und auf einem Dampfbade zur Latwergenconsistenz verdunstet. Die Güte des Extractes hängt zum grossen Theile von der Einhaltung einer bestimmten Temperatur beim Eindampfen, sowie von der Zeitdauer ab, welche die Extractbrühe höheren Temperaturen ausgesetzt war. Die Ausbeute beträgt ungefähr 3 Procent. Neuerer Zeit werden auch Extracte von flüssiger Consistenz hergestellt, indem man die Fleischbrühe weniger eindampft und sie in einzelnen Fällen noch mit Salz und Suppenkräutern versetzt.

Das Fleischextract enthält mehrere sogenannte Fleischbasen, unter denen Kreatin und Kreatinin die Hauptmenge ausmachen und welche gleichzeitig den hohen Stickstoffgehalt des Fleischextractes bedingen. Ferner sind geringe Mengen von Eiweiss, Pepton und Leim, sowie grössere Mengen von Salzen vorhanden. Fett soll das Fleischextract nicht enthalten. Die Salze bestehen hauptsächlich aus phosphorsaurem Kali, sowie den Chloriden, Sulfaten und Phosphaten von Natron, Kalk, Magnesia und Eisen. Bestandtheile.

Liebig stellte an ein zulässiges Fleischextract folgende Forderungen: Der Wassergehalt soll nicht unter 16 und nicht über 21, der Aschengehalt zwischen 18—22 Procent betragen. 80procentiger Alkohol muss vom Extracte zwischen 56—66 Procent lösen. Der ungelöste Rückstand darf weder Fett, noch Leim enthalten. Richtig bereitetes Fleischextract enthält nur kleine Mengen Chlornatrium, höchstens 3 Procent, dagegen mehr Chlorkalium. Häufig sind in demselben Krystalle von Kreatin und saurem phosphorsaurem Kali ausgeschieden. Die Extracte des Handels sind nicht von stets gleicher Beschaffenheit, was sowohl auf die verschiedenen Bereitungsweisen, als auch auf den Umstand zurückzuführen ist, dass die Mengenverhältnisse der Bestandtheile der Fleischflüssigkeit selbst wechseln. Prüfung.

R. Sendtner hat die Untersuchung der im Handel befindlichen Fleisch- und Bouillonextracte nach den von Liebig aufgestellten Principien durchgeführt und gelangte zu folgenden Resultaten:

Nummer	Nähere Bezeichnung	Wasser	Asche	Organ. Substanz	Stickstoff	In Alkohol von 80 Proc. löslich	In der Asche Chlor
		Procente					
1	Pastoril Fleischextract	15·50	26·23	58·27	—	61·74	—
2	Pisonis' Extract of Meat	17·736	19·68	62·584	—	64·68	—
3	Kemmerich's Argentin. Fleischextract	18·88	19 46	61·66	—	50·06	—
4	Cibil's Extract. carnis	19·41	26·438	54·152	—	62·865	21·32
5	Liebig's Extract. Fray-Bentos	18·79	23·02	58·19	8·00	61·85	10·00
6	Saladero Concordia	21·88	15·85	62·27	9·642	58·29	—
7	Peptone de viande Kemmerich	34·27	7 707	58·023	9·365	28·404	—
8	Cibil's Hermanos (flüssig)	64·127	18·29	17·583	2·10	34·28	44·45
9	Koch's Pepton-Bouillon	59·58	15·88	24·54	3·657	32·78	43·19
10	Kemmerich's cond. Fleisch-Bouillon	62·59	17·06	20·35	3·137	29·32	41·97
11	Maggi's Bouillon-Extract	68·64	23·80	7·56	1·293	25·79	57·23
12	Bouillon conc. Morris, Canning & Co.	64·24	13·402	22·358	—	29·87	—

Aus dem Chlorgehalt der Asche lässt sich leicht der Zusatz an Kochsalz berechnen. Zieht man den normalen Chlorgehalt der Fleischextractasche, d. i. 10 Proc., von der gefundenen Chlormenge ab und berechnet den Chlorrest auf Chlornatrium, so erhält man die Menge des zugesetzten Kochsalzes. Selbe beträgt bei Nr. 8 10·4 Procent, bei Nr. 9 8·68 Procent, bei Nr. 10 8·99 Procent und bei Nr. 11 18·52 Procent.

Liebig's Fleischextract-brühe.

Liebig gibt auch eine Vorschrift zur Bereitung einer Suppe mit dem amerikanischen Fleischextract. Man nimmt 4 Pfund 6 Loth Wasser, setzt 1 Pfund frische grobzerschlagene Knochen, 2 Loth Ochsenmark und Suppengemüse in sonst üblicher Menge zu, kocht bis zum Weichwerden der letzteren, entfernt die Knochen, fügt $1^1/_4$ Loth Fleischextract und die nöthige Menge Salz zu und erhält so für 7 Personen die Suppe. Ueber den Nahrungswerth des Fleischextractes sind die Meinungen getheilt, soweit aber besteht eine Uebereinstimmung der Ansichten, dass es das Fleisch nicht zu ersetzen vermag, und dass es durch den Gehalt an Kalisalzen den vorzüglichsten Antheil an der Ernährung nehme.

Liebig hat auch eine Vorschrift für die Bereitung einer Fleischbrühe auf kaltem Wege gegeben, in welcher nicht blos die Extractivstoffe und Salze, sondern auch die in salzsäurehältigem Wasser löslichen eiweissartigen Bestandtheile des Fleisches enthalten sind, die daher für Kranke und Reconvalescenten, deren Verdauungskraft sehr darnieder liegt, besonders empfohlen wird. Darnach werden 250 Gramme Rind- oder Hühnerfleisch von frisch geschlachteten Thieren fein zerhackt, mit 562·5 Grammen destillirtem kalten Wasser, welchem 4 Gramme Kochsalz und 4 Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, eine Stunde macerirt, die Mischung wird sodann auf ein Haarsieb gebracht und die abgelaufene Flüssigkeit so oft zurückgegossen, bis sie klar abläuft. Der im Siebe gebliebene Rückstand wird schliesslich mit 250 Grammen kaltem Wasser ausgelaugt, die ohne Pressung erhaltenen Flüssigkeiten zusammengemischt, stellen die Fleischbrühe dar, welche eine rothe Farbe und angenehmen Fleischbrühegeschmack besitzt. Sie wird tassenweise kalt genossen. Um ihr rasches Verderben hintanzuhalten, muss sowohl die Bereitung mit eiskaltem Wasser vorgenommen, als das Präparat in Eis gekühlt werden.

Lenke-Rosenthal'sche Fleischsolution.

Eine weitere Bereitungsvorschrift für eine Fleischsolution, welche die Eiweisskörper zum Theil als Peptone enthalten soll, geben Leube und Mirus. 1000 Theile fein zerhacktes, fettfreies Muskelfleisch werden mit ebensoviel Wasser und mit 20 Theilen 25procentiger Salzsäure in ein Porzellangefäss gebracht und dieses in einen Papin'schen Topf gestellt und 10—15 Stunden gekocht. Hierauf wird die Masse in einem Mörser zu einer Emulsion verrieben, dann abermals 15—20 Stunden im Papin'schen Topfe gekocht und schliesslich mit kohlensaurem Natron nahezu neutralisirt und zu einem Brei eingedampft. Die Darstellung erfordert sehr viel Sorgfalt, trotzdem ist das Präparat nur wenig haltbar. Krukenberg empfiehlt eine einfachere und rationellere Darstellungsweise des Präparates, indem er gehacktes, sehnen- und knochenfreies Rindfleisch zuerst mit Wasser macerirt, hierauf in einem emaillirten Gefässe über freiem Feuer kocht, nachträglich nur noch kurze Zeit nach Zusatz von 2 Procent Salzsäure aufwallen lässt und die entstandene gleichmässige Gallerte auf ein feines Haarsieb bringt, durch dieses passirt und den Rest mit kaltem Wasser nachwäscht.

Extractum Malti. Malzextract. Extrait de malt. Extract of malt.

Obwohl das Malzextract nur in der Schweizer und amerikanischen Pharmacopoe officinell ist, stellt es doch ein häufig begehrtes diätetisches und Volksheilmittel dar. Die Darstellung geschieht meist im Grossen in eigenen Fabriken. Bereitungsvorschriften geben die Pharm. Germ. I, Helv. und U. S., welche sich zum grössten Theile an die von Liebig seinerzeit veröffentlichte Vorschrift anlehnen. Nach der Germ. I wird 1 Theil zerstossenes Gerstenmalz mit 1 Theil kaltem Wasser macerirt, dann 4 Theile Wasser zugesetzt und 1 Stunde (besser 2—3 Stunden) bei einer 65° nicht übersteigenden Temperatur digerirt, hierauf das Ganze aufgekocht und unter starkem Druck colirt. Die Colatur wird dann so schnell als möglich unter stetem Rühren zu einem dicken Extracte eingedampft.

Man macht dieser Vorschrift mit Recht den Vorwurf, dass die Digestionszeit zu kurz bemessen ist, wodurch nicht alles Stärkemehl in Maltose umgewandelt wird,

ferner wird durch das Aufkochen die Diastase zerstört und übt ein solches Malzextract keine verdauungsbefördernde Wirkung auf stärkemehlhältige Nahrung aus. Will man ein an Diastase reiches Extract herstellen, so sind bei der Darstellung Temperaturen über 70° vollkommen zu vermeiden, was nur bei Anwendung von Vacuumapparaten gelingt. Zur Zeit kommen Extracte im Handel vor, die in Folge der Darstellungsweise sowohl von Diastase völlig frei sind, als auch solche, die eine ganz bedeutende diastatische Wirkung zeigen.

Das Malzextract besteht zum grössten Theile aus der beim Maischprocesse aus dem Stärkemehl durch Einwirkung der Diastase gebildeten Maltose, ferner sind darin das durch denselben Process gebildete Dextrin, sowie auch Eiweisskörper, organische Säuren und Mineralbestandtheile, darunter nicht unbedeutende Mengen phosphorsaurer Verbindungen, vorhanden. Die durchschnittliche quantitative Zusammensetzung ist folgende:

Maltose	50 —65	Procent,
Dextrin	5 —20	„
Eiweisskörper	3 — 5	„
Freie Säure, für Milchsäure berechnet	0·4— 1·2	„
Mineralbestandtheile	1·2— 1·5	„
Phosphorsäure	0·3— 0·4	„
Wasser	22 —28	„

Bei der Untersuchung von Malzextract wird eine bestimmte Menge desselben, 1 bis 2 Gramme, in Wasser zu einem bestimmten Volumen gelöst, die Hälfte davon direct mit Fehling'scher Lösung titrirt und das Resultat für Maltose berechnet; die andere Hälfte wird zuerst mit Salzsäure invertirt und dann gleichfalls nach Fehling titrirt. Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Titration gibt annähernd die Menge des vorhandenen Dextrins. Zur Bestimmung des Diastasegehaltes gibt es bis nun keine genaue quantitative Methode. Man begnügt sich meist mit der Feststellung der Zuckermenge, die aus einer Stärkelösung innerhalb einer bestimmten Zeit und unter bestimmten Versuchsbedingungen gebildet wird. (Vergl. C. Lintner, Journ. f. prakt. Chemie. N. F. 34, 382.)

Gelatina animalis. Thierleim. Gélatine animale, Grenétine. Gelatine.

Die Pharmacopoe verlangt, dass die Gelatine mit der 80—100fachen Menge heissem Wasser eine fast farblose, klare und geruchlose Flüssigkeit geben müsse, welche nach dem Erkalten zu einer consistenten Gallerte erstarrt. Dadurch sind nur die besten Handelssorten als zulässig erklärt. Die französische Pharmacopoe empfiehlt für medicinische Zwecke die unter dem Namen Grenétine bekannte Handelswaare. Nach derselben ist auch jene Sorte vorzuziehen, welche mit kaltem Wasser am meisten aufquillt und mit der grösstmöglichsten Wassermenge noch eine Gallerte bildet. Die Aufnahme der Gelatine in die Pharmacopoe erfolgte aus dem Grunde, da selbe häufig zur Darstellung von Bougies, Suppositorien, Gelatineverbänden etc. Verwendung findet. Da die Darstellung dieser Präparate immerhin etwas Uebung erfordert, so sei dieselbe in Kürze hier skizzirt.

Bereitung von Gelatin-Bougies, Suppositorien etc.

Zur Herstellung von Bougies, Suppositorien, Vaginalkugeln etc. bringt man 1 Theil zerschnittene Gelatine, 2 Theile Glycerin und 4 Theile Wasser in eine mit Ausguss versehene Porzellanschale, lässt die Gelatine erst durch einige Zeit aufquellen und schmilzt hierauf auf einem recht lebhaft siedenden Wasserbade. Zusätze von Extracten, Alkaloiden etc. werden in wenig destillirtem Wasser gelöst und der geschmolzenen Masse hinzugefügt. Die Masse wird mittelst Glasstab umgerührt, wobei ein Schäumen derselben möglichst zu vermeiden ist. Die gleichförmige Masse wird hierauf noch heiss in die vorbereiteten Formen gegossen. Letztere sind, namentlich bei Anfertigung von Kugeln am besten aus Zinn gefertigt und müssen vor der Verwendung mit Oel eingefettet werden.

Bei Bereitung von Bougies oder Suppositorien können die Formen leicht durch Aufrollen von mit Oel befettetem Paraffinpapier über entsprechende Holzformen hergestellt werden. Für Bougies können übrigens auch die in Apotheken meist vorhandenen Lapisformen, die gleichfalls eingefettet und etwas erwärmt sein müssen, verwendet werden.

Werden der Gelatinemasse Substanzen zugesetzt, welche auf dieselbe keinen chemischen Einfluss ausüben, dann unterliegt die Herstellung obiger Arzneiformen keinen Schwierigkeiten. Deren Herstellung ist jedoch schwieriger, sobald Zusätze von Alaun oder Tannin, welche die Masse zum Stocken bringen, oder von Chloralhydrat, Jodkalium, Salicylnatron etc., welche die Masse verflüssigen, gemacht werden sollen. Bei Zusätzen von Tannin oder Alaun löst man beide in der geringsten Menge heissen destillirten Wassers und setzt diese Lösung der im obigen Verhältnisse hergestellten heissen Gelatinemasse hinzu. Es gerinnt hiebei die ganze Masse zu einem Klumpen, der jedoch nach anhaltendem Erhitzen und unter Zusatz des verdampfenden Wassers wieder flüssig wird und dann sofort in die bereit gehaltenen Formen ausgegossen werden muss.

Schneller gelingt die Verflüssigung der Masse, wenn man einige Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Kali hinzufügt. Bei, die Gelatinemasse verflüssigenden Zusätzen, wie Chloralhydrat, Jodkalium, Salicylnatron etc., wendet man je nach der Grösse dieser Zusätze die 2—3 fache Menge Gelatine an, als in dem zuerst genannten Verhältnisse zu Glycerin und Wasser angegeben wurde.

Bei Zusatz von Ferrum sesquichloratum empfiehlt Hell 6 Gramme Gelatine, 10 Gramme destillirtes Wasser und 20 Gramme Glycerin zu schmelzen und so lange zu erhitzen, bis die Masse wasserfrei ist, und hierauf das krystallisirte Eisenchlorid in wenig Glycerin gelöst zuzusetzen.

Die hier gegebenen Vorschriften sind langjährig erprobt und geben vollkommen gute Resultate. Dieterich hingegen empfiehlt in seinem Manuale, der Gelatinemasse Gummischleim zuzusetzen, wodurch dieselbe festere Consistenz annehmen soll, ohne dass deren Löslichkeit beeinträchtigt wird. Dieterich lässt 15 Gramme Gelatine in 50 Grammen Mucilago gg. arab. 2 Stunden quellen, fügt 50 Gramme Glycerin hinzu und erhitzt unter Rühren im Dampfbade so lange, bis das Gewicht der Masse nur noch 100 Gramme beträgt.

Bei die Gelatinemasse verflüssigenden Zusätzen, ist selbe aus 25 Grammen Gelatine, 55 Grammen Mucilago gg. arab. und 50 Grammen Glycerin auf 100 Gramme eingedampft, herzustellen. Diese Gelatinemasse wird durch Tanninzusatz nicht oder nur ganz schwach coagulirt.

Gelatineverbände. Eine weitere Verwendung der Gelatine beruht auf der Herstellung von sogenannten Gelatineverbänden, welche den Zweck haben, statt verschiedener Salben, Pflaster und Verbände angewendet zu werden, wobei jedes Abwischen, Abfallen etc. vermieden wird. Nach Pick werden 50 Gramme Gelatine in 100 Grammen Wasser, allfällig unter geringem Glycerinzusatz gelöst und der warmen Masse die betreffenden Arzneistoffe, wie Chrysarobin, Pyrogallol, Naphtol, Salicylsäure, Sublimat etc., gleichmässig hinzugerührt. Bei der Anwendung wird die im Wasserbade verflüssigte Masse mittelst Pinsel aufgetragen.

Zu gleichen Zwecken verwendet Unna eine Grundmasse von Zinkleim, welcher die betreffenden Arzneikörper zuzusetzen sind. Unna verwendet 1. eine Gelatina glycerinata Zinci mollis: Zinkoxyd 15, Gelatine 15, Glycerin 25, Wasser 45, und 2. eine Gelatina glycerinata Zinci dura: Zinkoxyd 10, Gelatine 30, Glycerin 30, Wasser 30. Die Darstellung geschieht, indem man die Gelatine in Wasser weicht und unter Erwärmen löst, das Glycerin hinzufügt und dann das Zinkoxyd unter anhaltendem Verreiben auf dem Wasserbade der Masse gleichmässig einverleibt. Mit Zusätzen von Cerussa, Plumb. jodat., Hydrarg. praec. alb., Sulfur, Chrysarobin ist obige Grundmasse in allen Verhältnissen mischbar. Einige Medicamente verhindern das Festwerden der Gelatine; dazu gehören: Carbolsäure, Salicylsäure, Resorcin,

Naphtol, Kreosot etc. Bei diesen muss der harte Zinkleim verwendet werden und dürfen die Zusätze höchstens 10 Procent der Gelatinemasse betragen.

Gelatine-tabletten nach Prof. Almén.

Schliesslich wurde noch von Almén empfohlen, eine Reihe von stärker wirkenden Arzneimitteln in Form von Gelatinetabletten zur Anwendung zu bringen. Der Vortheil dieser Arzneiformen besteht darin, dass man stark wirkende Stoffe in einer genau dosirten Menge und in einer leicht zu nehmenden, dabei dauernd haltbaren und compendiösen Form herstellen kann.

Hell empfiehlt zu deren Darstellung eine Form aus Weissblech, welche mittelst Blechstreifen in 100 oder 200 Quadrate zu einem Quadratcentimeter getheilt ist. Für je 100 Quadrate löst man 2 Gramme Gelatine in 80 Grammen warmen Wasser, setzt 5—10 Tropfen Glycerin und dann die genau berechnete Menge des Medicamentes in Lösung oder subagirt hinzu.

Die Gelatinelösung wird hierauf entweder in eine zweite angefettete, jedoch nicht gegitterte Form aus Weissblech gegossen, in welche die in Quadrate getheilte Form genau hineinpasst, oder man stellt sich durch Aufkitten schmaler Glasstreifen auf eine wagrechte Marmorplatte einen kleinen Trog von der Grösse der Theilungsform her, giesst in diesen nach dem Befetten die Gelatinemasse, und setzt, sobald die Masse erkaltet, jedoch noch weich ist, die gleichfalls etwas befettete Theilungsform auf.

Liquor acidus Halleri. Haller's saure Flüssigkeit. Acide sulfurique alcoolisé.

Die Pharmacopoe lässt die Mischung von Schwefelsäure und Alkohol in der Weise vornehmen, dass eine Erwärmung der Flüssigkeit bis 60° gestattet ist, wodurch die Bildung von Aethylschwefelsäure begünstigt wird. Der Gehalt an Aethylschwefelsäure ist jedoch, wenn die Darstellung nicht in besonderer Weise geschieht, nicht vom Anfang an der grösstmöglichste, den eine solche Mischung erreichen kann, sondern er nimmt erst mit der Zeit nach und nach zu. Mit Zunahme der Bildung von Aethylschwefelsäure steigt auch das specifische Gewicht der Mischung, während das Sättigungsvermögen gegen Alkalien abnimmt. Letzterer Umstand wird durch die Monobasicität der Aethylschwefelsäure bedingt. So erforderte beispielsweise 1 Cubikcentimeter Liquor acidus Halleri unmittelbar nach der Darstellung 3·5 Cubikcentimeter Normalnatronlauge zur Neutralisation, nach drei Tagen blos 3·4 Cubikcentimeter, nach drei Monaten 3·15 Cubikcentimeter Na O H. Es wird daher bei gleicher Bereitungsweise jene Mischung die grösste Menge Aethylschwefelsäure enthalten, deren Sättigungsvermögen gegen Natronlauge das geringste ist. Um nun einen Liquor zu erhalten, der gleich vom Anbeginn die grösstmöglichste Menge Aethylschwefelsäure enthält, schlägt Linde folgende Bereitungsweise vor: 100 Theile concentrirter Schwefelsäure werden unter Umrühren in dünnem Strahle langsam in 50 Theile Weingeist gegossen und die Mischung im Wasserbade kurze Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten werde sie mit Weingeist auf 400 Theile ergänzt. Ein nach dieser Vorschrift hergestellter Liquor zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 9·98 Procent Aethylschwefelsäure und 12·86 Procent Schwefelsäure; ein nach Vorschrift der Pharmacopoe bereitetes Präparat, bei dessen Darstellung die Temperatur 60° nicht überstieg, enthielt 9·09 Procent Aethylschwefelsäure und 15·4 Procent Schwefelsäure.

Um den Gehalt an Schwefelsäure und Aethylschwefelsäure zu bestimmen, wird zuerst die Gesammtsäure mit Natronlauge titrirt. Andererseits wird die freie Schwefelsäure mit Baryt bestimmt. Aus dem Gehalte an freier Schwefelsäure wird die Anzahl der Cubikcentimeter Natronlauge berechnet, die zur Neutralisation der Schwefelsäure nöthig wären, und das Mehr von Natronlauge, welches zur früheren Titration erforderlich war, entspricht dem Gehalte an Aethylschwefelsäure. 1 Cubikcentimeter Zehntelnormal-Natronlauge $= 0·0126\ C_2H_5HSO_4$.

Das specifische Gewicht des Präparates schwankt zwischen 0·988—1·002; zu seiner Darstellung werden von den meisten Pharmacopoeen die gleichen Mengenverhältnisse vorgeschrieben. Die Pharm. Gall. lässt durch Maceration mit Flor. Rhoeados das Präparat roth färben.

Liquor Ammoniae anisatus. Anis-Salmiakgeist. Esprit amoniacal anisé.

Dieses Präparat ist in seinem Gehalte an Anisöl und Salmiakgeist etwas schwächer geworden und stimmt jetzt mit dem Präparate der Pharm. Germ. vollkommen überein. Die Pharm. Hung. führt dasselbe in ihrer zweiten Ausgabe nicht mehr.

Dasselbe stellt eine klare gelbliche Flüssigkeit von dem specifischen Gewichte 0·866—0·868 dar. 5·1 Gramme derselben erfordern 50 Cubikcentimeter Zehntelnormal-Oxalsäure zur Neutralisation, oder 5 Cubikcentimeter des Liquors 42 5 Cubikcentimeter (gegenüber 49 Cubikcentimeter bei dem Präparate der Ed. VI) Zehntelnormal-Oxalsäure.

Bei Zusatz dieses Mittels zu alkaloidhaltigen Mixturen ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Alkaloide durch dasselbe in den meisten Fällen ausgefällt werden.

Mel. Honig. Miel. Honey.

Der frisch aus den Waben durch Ausfliessenlassen (Jungfernhonig) durch Centrifugiren (Schleuderhonig), oder unter Anwendung von Wärme (ausgelassener oder roher Honig) gewonnene Honig, stellt eine dick-syrupartige Masse dar, welche in den zwei ersten Fällen von schwachgelber, in dem dritten Falle von gelber bis dunkelgelber Farbe ist, und einen angenehmen Geruch und intensiv süssen Geschmack besitzt. Die anfangs klare, dickflüssige Masse wird nach einiger Zeit in Folge Krystallisation trübe und fester.

Der Honig enthält 70—80 Procent Invertzucker, welcher als solcher, solange der Honig sich in den Waben befindet, lange Zeit unverändert bleibt, ausserhalb der Waben wird jedoch der Invertzucker in kurzer Zeit, durch den Einfluss von Luft und Licht in Traubenzucker (Dextrose) und Fruchtzucker (Laevulose) umgewandelt.

Das Verhältniss zwischen Dextrose und Laevulose ist je nach der Honigsorte Schwankungen unterworfen, die jedoch nicht sehr bedeutend sind. Brown fand 33 bis 40 Procent Laevulose und 31—42 Procent Dextrose. Ausserdem enthält der Honig meist geringe Mengen Rohrzucker (höchstens bis 10 Procent), dann Eiweisskörper, Wachs, Farbstoff, Spuren organischer Säuren, dann Mineralstoffe und 10—15 Procent Wasser. Von Giftpflanzen gesammelter Honig soll giftige Eigenschaften besitzen. Das specifische Gewicht des Honigs beträgt nach Hirsch im frischen Zustande 1·380—1·400 und steigt später bis 1·420, nach anderen Autoren bis 1·445. Die Pharmacopoe verlangt, dass die Lösung von 1 Theil Honig in 2 Theilen Wasser ein specifisches Gewicht von 1·11 zeige, welche Forderung mit derjenigen der Pharm. U. S. (1·101—1·15) nahe übereinstimmt. Die gleichzeitige Forderung der Pharmacopoe, dass obige Lösung von neutraler Reaction sein soll, ist unerfüllbar, indem gegen empfindliches Lackmuspapier jeder Honig sauer reagirt. E. Dieterich hat den Säuregehalt einer Reihe von Honigsorten titrimetrisch bestimmt und verbrauchte bei guten Sorten für 10 Gramme Honig 3—4 Cubikcentimeter, bei minderen Sorten bis 6·5 Cubikcentimeter Zehntelnormal-Kalilauge. Honige mit grösserem Säuregehalt geben beim Depuriren ein minder schönes Product.

Die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Schichtungsprobe mit Alkohol bezweckt den Nachweis von Dextrin, beziehungsweise zugesetztem Traubenzucker, die Probe mit Schwefelsäure den Nachweis von Rohrzucker.

Eine genaue Prüfung des Honigs hat sich auf einen Zusatz von Mehl, Stärkezucker, Rohrzucker und Zuckermelasse zu erstrecken. Einen Mehl- oder Stärkezusatz erkennt man leicht durch das Mikroskop und durch trübe Löslichkeit des Honigs in Wasser.

Jodtinctur gibt im letzteren Falle die bekannte Stärkereaction.

Ein Zusatz von Stärke- oder Traubenzucker ist bedeutend schwieriger nachzuweisen. Allgemein nahm man an, dass ein Honig, welcher die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts dreht, mit Stärkezucker verfälscht sei. Nachdem aber Haenle, Amthor, und zuletzt Bensemann nachgewiesen haben, dass auch zweifellos echte Honige rechtsdrehend sein können (solche Honigarten sind entweder sogenannte Wald- oder Tannenhonige, oder erhalten ihre Rechtsdrehung, wenn die Bienen Gelegenheit haben, in der Nähe von Raffinerien etc. Rohrzucker zu sammeln), so ist eine einfache polarimetrische Prüfung für den Nachweis von Stärkezucker nicht ausreichend. Da aber die Rückstände nach der Vergährung von reinem Honig keine optisch activen Substanzen enthalten, Stärkezucker hingegen nach der Vergährung dextrinartige, rechtsdrehende Stoffe zurücklässt, so hat man solcher Art die Mittel an der Hand, um einen Stärkezuckerzusatz im Honig zu erkennen. Nach R. Kayser (Ber. über die vierte Versammlung bayr. Chem., 12) werden 25 Gramme Honig in circa 150 Cubikcentimeter Wasser gelöst, mit 12 Grammen stärkefreier Presshefe versetzt, nach 48stündigem Stehen wird nach Zusatz von Thonerdehydrat auf 250 Cubikcentimeter aufgefüllt, dann 200 Cubikcentimeter Filtrat auf 50 Cubikcentimeter eingedampft und im 200 Millimeter-Rohre polarisirt. Beträgt die Rechtsdrehung mehr als 1^0 Wild, so ist Stärkezucker vorhanden. Oder es werden von der zum Polarisiren dienenden Flüssigkeit 25 Cubikcentimeter mit ebensoviel Wasser und mit 5 Cubikcentimeter Salzsäure eine Stunde am Wasserbade erhitzt, dann wird neutralisirt, zu 100 Cubikcentimeter aufgefüllt und in 20 Cubikcentimeter der Zuckergehalt als Traubenzucker nach Fehling bestimmt. Die gefundene Zuckermenge, mit 40 multiplicirt, ergibt die auf den Gährrückstand von 100 Grammen Honig entfallende Traubenzuckermenge. Beträgt die letztere mehr als 1 Procent, so ist gleichfalls die Beimengung von Stärkezucker erwiesen.

Da eine derartige Prüfung auf Stärkezucker etwas umständlich ist, so begnügen sich die meisten Pharmacopoeen mit der Forderung, dass der Honig keine grösseren Mengen von Schwefelsäure, respective Gyps, enthält, welche sonst in Stärkezucker häufig vorkommen. Da man jedoch heutzutage auch vollkommen reinen Traubenzucker, der frei von Schwefelsäure oder Gyps ist, herstellt, so ist natürlicherweise durch das Ausbleiben der Schwefelsäurereaction die Abwesenheit von Traubenzucker durchaus nicht erwiesen. Sehr leicht gestaltet sich der Nachweis von Rohrzucker im Honig.

Da die Hauptmenge der Zuckerarten (Dextrose und Laevulose) des Honigs direct reducirend auf Fehling'sche Lösung wirken, während die geringe Menge Saccharose (auch dextrinartige Körper) erst nach dem Invertiren weiter reducirt werden und das Verhältniss zwischen diesen Zuckerarten ein ziemlich constantes ist, so kann man durch Titriren des Honigs mit Fehling'scher Lösung vor und nach dem Invertiren leicht einen Zusatz von Rohrzucker erkennen. Der Gehalt des reinen Honigs an Glykose beträgt in der Regel 65—75 Procent, und nach dem Invertiren steigt dieser Gehalt meist um 4—5, nie über 10 Procent. Wurde nun dem Honig Rohrzucker zugesetzt, so wird man dem entsprechend nach dem Invertiren einen grösseren Glykosegehalt finden. Es ist jedoch auch selbstverständlich, dass dieser nachträglich gefundene Glykosegehalt ebensogut von zugesetztem unreinen, also dextrinhältigem Stärkezucker herrühren kann.

Ein Zusatz von Colonialsyrup oder Zuckermelasse gibt sich durch Erhöhung des Aschengehaltes zu erkennen. Reiner Honig gibt nie mehr als 0·2 Procent Asche. Bei Zusatz von Syrup oder Melasse ist der Aschengehalt bedeutend grösser. Wird die Asche von reinem Honig unter Zusatz von Salpetersäure in Wasser gelöst,

so erzeugt im Filtrate Silbernitrat nahezu gar keine Veränderung, während Bariumnitrat eine geringe Trübung erzeugt. (Die Asche von 5 Grammen Honig in 10 Cubikcentimeter Flüssigkeit gelöst.)

Mit molybdänsaurem Ammoniak erhält man eine geringe Phosphorsäurereaction. Bei Gegenwart von Melasse oder Syrup ist namentlich der Gehalt an Chloriden bedeutend vermehrt, während bei sogenanntem Kunsthonig die Phosphorsäure in der Asche fehlt.

Von O. Hehner wurde ferner angegeben, dass die Asche des reinen Honigs sauer reagirt, während Kunsthonig eine neutral reagirende Asche gibt. Erstere Angabe kann ich jedoch nicht für alle Fälle bestätigen.

Was die Darstellung des gereinigten Honigs betrifft, so hat die Pharmacopoe das auch früher vorgeschriebene Reinigungsverfahren mit Carrageen beibehalten. Dasselbe gibt in vielen Fällen sehr gute Resultate, nur müssen dabei einige Vorsichtsmassregeln angewendet werden. Erstens ist das Aufkochen über freiem Feuer auf die vorgeschriebene Zeit zu beschränken und der gebildete Schaum sorgfältig zu entfernen; das Durchseihen ist jedoch nicht mit der heissen Flüssigkeit, wie es die Pharmacopoe vorschreibt, sondern besser erst nach dem Erkalten vorzunehmen.

Mit der heissen Flüssigkeit gehen auch die in jedem Honig vorhandenen, jetzt verflüssigten Wachstheilchen durch das Seihtuch und verursachen nach dem Erkalten eine abermalige Trübung. Colirt man erst nach dem Erkalten, so bleiben die erstarrten Wachstheilchen zurück. Ein schöneres Product erhält man, wenn man die Honiglösung statt des Colirens filtrirt. Das Filtrat ist hierauf bis zur gewünschten Consistenz einzudampfen, und zwar auf dem Wasserbade unter ständigem Rühren.

Hat man eine grössere Quantität einzudampfen, so theilt man selbe in mehrere Partien und dampft jede derselben für sich ein, um nicht die ganze Menge des Honigs unnützerweise allzulange der höheren Temperatur auszusetzen, was eine Dunkelfärbung desselben verursacht. Der gereinigte Honig soll bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 1·32—1·35 haben.

Nicht bei jeder Gattung Honig gelingt es, in obiger Weise ein schönes, blankes und lichtes Präparat zu erhalten (was zwar die Pharmacopoe nicht ausdrücklich vorschreibt), und wird man in solchen Fällen zu anderen Reinigungsmitteln seine Zuflucht nehmen müssen. In den meisten Fällen führt ein geringer Zusatz von Tanninlösung vor dem Aufkochen zum Ziele. Die zuzusetzende Menge des Tannin ist durch eine Vorprobe zu bestimmen, ein allfälliger Ueberschuss ist durch Clarification mit Eiweiss zu entfernen.

Von anderer Seite wird empfohlen, den Honig durch Zusatz von weissem Bolus und zerkochtem Filtrirpapier zu klären. Einem stark sauer reagirenden Honig setzt man eine Spur kohlensauren Kalk oder Magnesia zu. Ein solcher Honig wird jedoch dunkel und meist auch nicht klar.

Pepsinum. Pepsin. Pepsine. Pepsin.

Für dieses, in den meisten Pharmacopoeen officinelle Präparat geben nur die wenigsten derselben eine Bereitungsvorschrift.

Darstellung. Die Darstellung eignet sich auch weniger für das pharmaceutische Laboratorium, da in den meisten Fällen sowohl die Beschaffung des Rohmateriales in genügender Menge als auch die Erzielung eines wirksamen Productes auf Schwierigkeiten stosst. Pharm. Brit. lässt einfach die Schleimschichte der Innenseite des geöffneten und mit kaltem Wasser gereinigten Schweine-, Schaf- oder Kälbermagens mit einem stumpfen Messer unter Druck abschaben und den erhaltenen Brei unmittelbar auf Glastafeln bei einer 38° C. nicht übersteigenden Temperatur trocknen und pulvern. Die Pharm. Hisp. lässt den in gleicher Weise erhaltenen Brei 4 Stunden mit Wasser unter geringem Alkoholzusatz maceriren, filtrirt den Auszug und bringt denselben bei einer 45° C. nicht übersteigenden Temperatur zur Trockene und vermischt mit

der nöthigen Menge Milchzucker. Die nach den beschriebenen Vorschriften erhaltenen Präparate sind sehr hygroskopisch und dürften in ihrem Aeusseren wie ihrer Wirkung den heutigen Anforderungen nicht entsprechen. Die Darstellung in Fabriken geschieht nach anderer Art, die jedoch auch sehr verschieden sein kann. Meist wird die durch Abkratzen der inneren Magenwand gewonnene Schleimsubstanz mit salzsäurehältigem Wasser ausgezogen und aus dieser Lösung das Pepsin durch Kochsalz abgeschieden. Das so erhaltene Pepsin wird nochmals im salzsäurehältigen Wasser gelöst und abermals durch Kochsalz abgeschieden. Je nach Umständen wird diese Procedur entweder ein drittes Mal in gleicher Art wiederholt oder es wird die Pepsinlösung durch Dialyse gereinigt und dann bei gelinder Temperatur zur Trockene gebracht.

Von anderer Seite wird empfohlen, die Laabmägen mit verdünntem Glycerin, worin das Pepsin löslich ist, auszuziehen und aus der Glycerinlösung das Pepsin mittelst Alkohol zu fällen. Auch Ausziehen der Laabmägen mit verdünnter Phosphorsäure und Neutralisiren der so erhaltenen Lösung mit kohlensaurem Kalk wird zur Darstellung des Pepsins empfohlen. Im letzteren Falle wird das Pepsin in Folge Flächenatraction des gebildeten phosphorsauren Kalkes mit letzterem zugleich niedergeschlagen.

Das nach einer der bezeichneten Methoden gewonnene Pepsin wird, um daraus die Handelswaare herzustellen, beim Eintrocknen noch mit Milchzucker, in selteneren Fällen mit Stärkemehl versetzt. Neuerer Zeit kommen auch sogenannte Krystallpepsine im Handel vor, welche durch Vermischen des Pepsins mit Gummischleim und Aufstreichen dieser Masse auf Glastafeln in Lamellenform gebracht werden.

Eigenschaften

Das Pepsin ist ein Ferment, welches im gesunden Magen von eigenen Drüsen abgesondert wird und welchem die für die Ernährung des Organismus so wichtige Aufgabe zufällt, die bei der Nahrungsaufnahme in den Magen gelangten Eiweisskörper zu lösen und in Peptone überzuführen. Diese Umwandlung der Eiweisskörper geht jedoch nur in saurer (am besten salzsaurer) Flüssigkeit vor sich, und wird auch im gesunden Magen neben Pepsin gleichzeitig Salzsäure abgeschieden.

Im vollkommen reinen Zustande wurde bisher das Pepsin nicht dargestellt, und stellen demzufolge auch die Handelspräparate keinen vollkommen reinen Körper dar. Nach der Angabe der Pharmacopoe ist das Pepsin ein zartes, weisses, oder schwach gelbliches, fast geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich in mit Salzsäure angesäuertem Wasser zum grössten Theile löst. Geruch- und Geschmacklosigkeit sind jedoch nicht unbedingt vorhanden, indem die Handelswaare meist einen schwachen, oft durch Zusätze (Zimmt) bedingten aromatischen Geruch und in Folge des Gehaltes von Milchzucker einen süsslichen Geschmack besitzt. Jedenfalls dürfen Geschmack und Geruch nicht unangenehm sein.

Prüfung.

Da, wie schon erwähnt, das Pepsin keinen chemisch reinen Körper darstellt, mithin auch nicht auf seine chemische Reinheit geprüft werden kann, so ist es umso gebotener, bei der Verschiedenwerthigkeit der Handelswaare das Pepsin auf seine verdauende Kraft zu prüfen. Die Pharmacopoe hat zu diesem Zwecke das Prüfungsverfahren der Pharm. Germ. aufgenommen. 0·1 Gramm Pepsin, in 150 Grammen Wasser und 2·5 Grammen verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, muss 10 Gramme fein zerriebenes, gekochtes Hühnereiweiss, innerhalb 4—6 Stunden bei einer Temperatur von 40° öfter geschüttelt, in eine wenig opalisirende Lösung verwandeln.

Bei dieser Prüfung ist zu berücksichtigen, dass die Lösung des coagulirten Eiweisses nicht nur von dem Säuregehalt, der Wassermenge, der Zeitdauer und der Temperatur abhängig ist, sondern auch von der Grösse der einzelnen Eiweissstückchen, sowie von der Zeit und Temperatur, welcher das Eiweiss behufs Gerinnung ausgesetzt war. Um gleichmässige Prüfungsresultate zu erhalten, ist es deshalb empfehlenswerth, das Ei durch 5 Minuten langes Einlegen in siedendem Wasser zu coaguliren und nach dem Erkalten das Eiweiss durch ein Sieb von 2 Millimeter weiten Maschen zu reiben und dieses dann zur Prüfung zu verwenden.

Bei einem guten Pepsin wird nach obiger Prüfung innerhalb 5—6 Stunden das Eiweiss nicht nur nahezu vollständig gelöst sein, sondern es wird auch auf Zusatz von 2 Cubikcentimeter concentrirter Salpetersäure in der Flüssigkeit höchstens eine schwache Trübung, aber kein Niederschlag erzeugt werden. Diese nachträgliche Prüfung mit Salpetersäure zeigt gleichzeitig, dass das vorhanden gewesene Albumin zum grössten Theile in Pepton übergeführt wurde. Eine solche Prüfung mit Salpetersäure schreibt zur Zeit nur die Pharm. Gall. vor, welche jedoch statt Eiweiss gewaschenes und frisch getrocknetes Blutfibrin verwendet.

Ein Pepsin, von welchem 0·1 Gramm unter den angeführten Bedingungen 10 Gramme coagulirtes Eiweiss löst, nennt man ein 100 procentiges. Ein solches wird von den Pharm. Austr., Fenn. und Germ. gefordert, während sich die anderen Pharmacopoeen meist mit einem 50 procentigen und die Hung. gar mit einem 12 procentigen Pepsin begnügt. Bei letzterer ist jedoch zu berücksichtigen, dass die vorgeschriebene Wassermenge sehr gering ist, wodurch die Lösung des Eiweisses sehr erschwert wird. Es werden deshalb auch nur gute Pepsinsorten dem Prüfungsverfahren der Pharm. Hung. standhalten.

Da es bei einer genauen Werthbestimmung des Pepsins nicht nur auf dessen Lösungsvermögen von coagulirtem Eiweiss, sondern namentlich auf dessen peptonbildende Kraft ankommt, so ist zu einer solchen genaueren Prüfung nachträgliches quantitatives Verfahren zu empfehlen.

1 Gramm bei circa 40° getrocknetes und dann gepulvertes Eier-Albumin und 0·1 Gramm Pepsin werden in einen 100 Cubikcentimeter-Kolben gebracht, in 50 Cubikcentimeter 0·2procentiger Salzsäure gelöst und während eines Zeitraumes von 3 Stunden auf 38—40° C. gehalten, hierauf die Flüssigkeit genau mit kohlensaurem Natron neutralisirt, im Wasserbade auf circa 90° C. erhitzt und nach dem Coaguliren erkalten gelassen. Hierauf wird bis zur Marke mit destillirtem Wasser angefüllt, filtrirt und 50 Cubikcentimeter des Filtrates in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Der Trockenrückstand wird abermals in destillirtem Wasser gelöst, sorgfältigst durch ein kleines angefeuchtetes Filter in eine Platinschale filtrirt, das Filter nachgewaschen und abermals am Wasserbade und zuletzt bei 100° C. getrocknet und gewogen. Hierauf wird unter nachträglichem Zusatz von kohlensaurem Ammon verascht, der Aschengehalt in Abzug gebracht; der Rest verdoppelt, gibt das gebildete Pepton.

Mit dem Reste des ersten Filtrates kann man in analoger Weise verfahren, mit dem Unterschiede, dass man, anstatt zu veraschen, in destillirtem Wasser löst und sich durch die Biuretreaction von der Gegenwart von Pepton einerseits, sowie durch Essigsäure und Ferrocyankalium von der Abwesenheit von Eiweisskörpern andererseits überzeugt.

Man erhält auf diese Weise Peptonzahlen, die so lange unter sich vergleichbar sind, als man an dem gewählten Verhältnisse nichts ändert; eine Aenderung im Säuregehalt oder der Versuchsdauer oder der Pepsin- oder Wassermenge gibt jedes Mal eine andere Peptonmenge.

Bei einem guten Pepsin sollen unter den angegebenen Bedingungen 0·5 Gramme Pepton erhalten werden.

Vinum Pepsini. Das Pepsin wird bei gestörtem Verdauungsvermögen, meist in Pulverform und bei gleichzeitiger Verabreichung von Salzsäure verordnet. Eine beliebte Arzneiform ist auch der Pepsinwein, zu welchem die Pharm. Germ. folgende gute Vorschrift gibt: 50 Theile Pepsin werden mit 50 Theilen Glycerin und 50 Theilen Wasser zu einem dünnen Brei verrieben, 1840 Theile Weisswein und 10 Theile verdünnter Salzsäure hinzugefügt, die Mischung 6 Tage unter öfterem Umschütteln bei Seite gestellt und filtrirt.

Pankreatin. Nebst dem Pepsin kommt auch das Pankreatin oder die zubereitete Bauchspeicheldrüse selbst bei verschiedenen Arten von Ernährungsstörungen zur medicinischen Verwendung. Das Pankreatin ist gleichfalls ein Fermentkörper, welcher aus der

Bauchspeicheldrüse durch Ausziehen mit Wasser oder Glycerin, Fällen mit Alkohol und Eintrocknen mit Milchzucker oder Stärkemehl, bei gelinder Wärme, gewonnen wird.

Während das Pepsin die Umwandlung des Albumins in Pepton nur in saurer Lösung bewirkt, bildet das Pankreatin nur in alkalischer Lösung Pepton.

Neben Peptonisirung der Eiweisskörper hat aber das Pankreatin noch die Fähigkeit, Stärke in Zucker umzuwandeln und Fette sowohl zu emulgiren, als auch in Fettsäuren und Glycerin zu spalten.

Soll eine Prüfung des Pankreatins vorgenommen werden, so kann dieses in gleicher Weise, wie beim Pepsin, geschehen, nur setzt man dem Wasser statt Salzsäure 1 Gramm Natriumbicarbonat hinzu. Das Pankreatin des Handels löst unter diesen Bedingungen meist nur eine geringere Menge ($^1/_2$—$^1/_3$) von coagulirtem Eiweiss als das Pepsin. Die diastatische Wirkung des Pankreatins kann durch Einwirkung auf eine Stärkelösung und Bestimmung des gebildeten Zuckers oder durch Ermittlung der Grenze der Jodreaction in einer Stärkelösung von bekanntem Stärkegehalt, ermittelt werden.

Neben Pepsin und Pankreatin gelangt auch das Papaïn, gleichfalls ein peptonbildendes Ferment, welches zuerst von Wurtz und Bouchut aus dem Milchsafte des Melonenbaumes Carica-Papaya dargestellt wurde, zur medicinischen Verwendung. Die Darstellung geschieht durch Fällen des Milchsaftes mit Alkohol, Lösen des gebildeten Niederschlages in Wasser, und abermaliges Fällen mit Alkohol und Trocknen bei gelinder Temperatur. Es stellt ein weisses bis grauliches, nicht hygroskopisches Pulver dar, welches sich in Wasser (jedoch nicht leicht) löst und aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt wird. Die wässerige Lösung reagirt neutral, hat einen eigenthümlichen süssen, nachhinein schwach metallischen Geschmack, und erzeugt in einer wässerigen Eiweisslösung einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich auf Zusatz einer Spur freier Säure oder Alkali wieder löst. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt das Papaïn mit Hinterlassung einer ziemlichen Menge Asche, die der Hauptsache nach aus phosphorsaurem Kalk besteht.

Papaïn (Papayotin).

Durch die Eigenthümlichkeit, in wässerigen, neutralen Albuminlösungen einen Niederschlag hervorzurufen, unterscheidet sich das Papaïn vom Pepsin und Pankreatin.

Die Umwandlung von Albumin in Pepton geht mittelst Papaïn am besten in neutraler Lösung vor sich, und ist es gleichgiltig, ob die Digestion bei gewöhnlicher oder bei Bluttemperatur vorgenommen wird. Unsere seinerzeit veröffentlichten Versuche haben ergeben, dass gutes Papaïn nach dem, für Pepsin angegebenen quantitativen Prüfungsverfahren innerhalb 3 Stunden die siebenfache Gewichtsmenge reinen Peptons zu bilden vermag.

Peptonum. Pepton.

Durch die Einwirkung verschiedener Fermente, wie Pepsin, Pankreatin, Papaïn, sowie durch die Einwirkung von Säuren bei erhöhtem Druck und Temperatur auf Eiweisskörper, entstehen Umwandlungsproducte der letzteren, welche als Peptone bezeichnet werden. Die Bildung der Peptone geht normalmässig innerhalb der Verdauungswege des thierischen und menschlichen Organismus vor sich, und zwar im Magen durch Einwirkung des Pepsins und der Salzsäure auf die Eiweisskörper des Speisebreies, im Darme durch die Einwirkung des Pankreasfermentes (Trypsin, Pankreatin). Bei verschiedenen Krankheiten der Verdauungswege werden, um dem kranken Organismus die Arbeit zu ersparen, zur Ernährung künstlich dargestellte Peptone verabreicht. Es werden auch von verschiedenen Fabriken zu diesem Zwecke Peptonpräparate in den Handel gebracht. Trotzdem ist es für den Apotheker wichtig, zu wissen, wie er in besonderen Fällen auch selbst ein Pepton darstellen kann, was am besten nach der von O. Kasper veröffentlichten Vorschrift geschieht. 5 Kilogramme entfettetes, gehacktes Rindfleisch werden in einer Porzellanschale mit 5 Liter Wasser, 150 Gramme concentrirter Salzsäure und 20 Gramme Pepsin, unter öfterem Rühren, einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Darstellung.

Hierauf wird 1 Tag bei einer Temperatur von höchstens 70° (am besten 50°) digerirt, dann mit kohlensaurem Natron neutralisirt und das Ganze durch Wasserzusatz auf 10 Kilogramme gebracht und mit 5 Kilogrammen concentrirten Alkohols gefällt.

Nach dem Absetzen wird colirt, abgepresst, filtrirt und vom Filtrate der Alkohol durch Destillation entfernt. Der Rückstand wird entweder zur Extractdicke oder zur Trockene eingedampft. Die Ausbeute an trockenem Pepton beträgt 4—6 Procent des verwendeten Fleisches.

Die Handelspeptone werden entweder nach einem dem vorhergehenden ähnlichen Verfahren dargestellt, oder man nimmt die Peptonisation in alkalischer Lösung mit Trypsin oder Papaïn vor. Häufig kommen auch Präparate vor, die ohne Anwendung eines Verdauungsfermentes, sondern blos durch Säurezusatz bei erhöhtem Druck und Temperatur dargestellt erscheinen.

Eigenschaften. Die chemische Natur der Peptone ist bisher noch nicht völlig aufgeklärt; während man dieselben früher als Spaltungsproducte der Eiweisskörper auffasste, hält man dieselben jetzt für Hydrationsproducte. Die Umwandlung der Eiweisskörper in Peptone ist jedoch keine vollständige, und es bilden sich bei dieser Umwandlung eine Reihe von Zwischengliedern, welche früher mit Para-, Meta-, Dyspepton oder α-, β-, γ-Pepton bezeichnet wurden. Jetzt werden diese Zwischenproducte im Allgemeinen unter dem Namen Albumosen zusammengefasst, von denen beispielsweise die Hemialbuminose für das Hydrationsproduct des Albumins, das Hemipepton für das Hydrationsproduct der Hemialbuminose gilt.

Das reine Pepton stellt ein gelblich bis bräunliches Pulver von eigenthümlichem bitterem Geschmacke dar, welches in Wasser sowie in 70procentigem Alkohol vollkommen löslich ist.

Im concentrirten Alkohol und Aether ist das Pepton unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt sauer und coagulirt beim Erhitzen nicht. Ebenso entsteht in derselben durch Essigsäure und Ferrocyankalium, sowie durch Essigsäure und Sättigung mit schwefelsaurem Natron keine Ausscheidung (Albuminate). Setzt man einer wässerigen Peptonlösung zuerst Natronlauge und dann tropfenweise verdünnte Kupfersulfatlösung hinzu, so entsteht eine für Pepton charakterische, violettrothe Färbung. (Biuretreaction.) Durch eine Reihe von Alkaloidreagentien, wie Quecksilberjodid-Jodkalium, Jodwismuth-Jodkalium, ammoniakalischem Bleiessig, phosphorwolframsaurem Natron, Gerbsäure etc., wird Pepton gefällt.

Die Peptone des Handels enthalten meist nur geringe Mengen, manchmal auch gar kein reines Pepton, sondern bestehen zum grössten Theile aus den Zwischengliedern der Peptonisation, den sogenannten Albumosen.

Ausserdem enthalten sie noch lösliches und unlösliches Eiweiss, Wasser und Mineralstoffe. Der Gehalt an reinem Pepton, sowie an Albumosen, bedingt den Werth der Handelspräparate. Dieselben werden aus Fleisch, Eieralbumin, Milchcaseïn oder Pflanzeneiweiss dargestellt und bilden oft sehr verschiedenwerthige Producte.

Zur Prüfung der Peptone hat es bisher an einem einheitlichen Prüfungsverfahren gefehlt, weshalb die bis nun veröffentlichten Analysen nur wenig vergleichbare Resultate ergeben. Um diesem Mangel abzuhelfen, schlagen König und Kisch folgendes Verfahren zur allgemeinen Prüfung der Handelspeptone vor:

Wassergehalt und Mineralstoffe werden in gewöhnlicher Art bestimmt.

Unlösliche und gerinnbare Eiweissstoffe. 5—10 Gramme des zu untersuchenden Peptons werden in Wasser gelöst, vom ungelösten abfiltrirt und letzteres auf einem Filter von schwedischem Filtrirpapier gesammelt; nach dem Trocknen wird der Rückstand sammt Filter nach der Methode von Kjeldahl auf Stickstoff untersucht; durch Multiplication des gefundenen Stickstoffes mit 6·25, erhält

man die Menge der unlöslichen Eiweissstoffe. Das Filtrat von den unlöslichen Eiweissstoffen wird darauf unter Zusatz von etwas Essigsäure gekocht und, falls sich Eiweissflocken abscheiden, filtrirt und im Filterrückstand in derselben Weise der Stickstoffgehalt ermittelt. (Für pharmaceutische Zwecke dürfte es genügen, die beiden Niederschläge auf gewogenem Filter zu sammeln und deren Menge nach dem Trocknen durch Wägen zu ermitteln.)

Zur Bestimmung des Fettes, respective Aetherextractes, werden 10—20 Gramme mit feinem, ausgeglühtem Seesand unter anfänglichem Anrühren mit Wasser zur Trockene verdampft und in einem Extractionsapparate mit Aether extrahirt.

Albumosen und Peptone. Die von unlöslichem und gerinnbarem Eiweiss befreiten Lösungen — aus 5 Grammen bei festen, 10 Grammen bei syrupartigen und 20 Grammen bei flüssigen Peptonen — werden auf 500 Cubikcentimeter gebracht, von denen je nach dem Gehalte 50 oder 100 Cubikcentimeter nach der Concentration auf etwa 10 Cubikcentimeter zur Fällung mit dem zehnfachen Volumen einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat dienen; die Fällung erfolgt am besten in der Kälte. Nachdem sich der Niederschlag gesetzt hat, filtrirt man durch ein getrocknetes und vorher gewogenes Filter, wäscht mit der gesättigten Ammoniumsulfatlösung aus, trocknet und wägt.

Darauf löst man den Inhalt des Trockenkölbchens in Wasser, spült das Kölbchen wiederholt mit Wasser aus, bringt die wässerige Lösung sammt Filter auf 500 Cubikcentimeter und bestimmt in 100 Cubikcentimeter nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Fällen mit Chlorbarium die Schwefelsäure. Das gefundene Bariumsulfat, multiplicirt mit 0·566, ergibt die entsprechende Menge Ammoniumsulfat, und, indem letztere mit 5 multiplicirt wird, erhält man die in dem gefundenen Niederschlag vorhandene gesammte Menge Ammoniumsulfat, sowie durch Subtraction vom Gesammtgewichte des Niederschlages, die vorhandenen „Albumosen".

In einer zweiten Probe der früher bereiteten, von unlöslichem und gerinnbarem Eiweiss befreiten Peptonlösung, und zwar in 50 Cubikcentimeter bei gehaltreichen, und in 100 Cubikcentimeter bei gehaltarmen Präparaten, wird nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure, mit der üblichen Lösung von phosphorwolframsauren Natriums, die auf 3 Volumtheile 1 Volumen verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) enthält, so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, der Niederschlag filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) ausgewaschen, sammt Filter noch feucht in einen Kolben gegeben und darin der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl ermittelt.

Durch Multiplication mit 6·25 berechnet man die Summe von Albumosen + Pepton und durch Subtraction der durch Fällung mit Ammoniumsulfat gefundenen Menge der ersteren, hiervon die Menge an Pepton.

Drei verschiedene Sorten von trockenem Fleischpepton des Handels, gaben nach obigem Prüfungsverfahren folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Wasser	6·44	7·92	5·91
Unlösliche Eiweissstoffe	0·53	1·37	5·06
Albumosen	50·57	48·66	46·48
Pepton	20·24	12·11	19·68
Fett (Aetherextract)	0·14	0·31	0·76
Mineralstoffe	17·02	17·01	9·61

Bei der qualitativen Prüfung soll nach Loebisch das Pepton in wenigstens 2 Theilen Wasser eine leichtflüssige, nicht gelatinöse Lösung geben, welche durch die fünffache Menge absoluten Alkohols getrübt, durch weiteren Wasserzusatz jedoch wieder hell wird. Eine 10procentige Peptonlösung soll durch Salpetersäure, durch Essigsäure und Ferrocyankalium, sowie durch eine gesättigte Natriumsulfatlösung

selbst in der Wärme nicht getrübt werden. Ferner sollen 20 Tropfen einer 1procentigen Peptonlösung mit 5 Tropfen einer 10procentigen Calciumbichromatlösung keine Trübung geben, sonst enthält das Pepton mehr als 5 Procent Leimsubstanz. (Geringe Mengen Leimpepton sind auch im Fleischpepton enthalten und bilden sich durch Peptonisation des Bindegewebes.)

Solutio arsenalis Fowleri. Fowler's Arsenlösung. Soluté d'arsénite de potasse. Arsenical Solution.

Bei der Darstellung ist zu berücksichtigen, dass sich die arsenige Säure nur schwierig löst, und man hat sich daher durch Absetzenlassen der concentrirten Arsenlösung zuvor von der vollkommenen Lösung der arsenigen Säure zu überzeugen, bevor man aromatischen Spiritus und den Rest des Wassers zusetzt. Die Filtration hat durch ein trockenes Filter zu geschehen.

Die Pharmacopoe verlangt, dass die Solution klar sei, was jedoch bei einer frisch bereiteten Lösung nicht der Fall ist, da selbe durch den Zusatz von aromatischem Spiritus schwach milchig getrübt wird. Erst nach wochenlangem Stehen tritt Klärung ein. Die gleiche Forderung der Klarheit stellt auch die Pharm. Germ. an dasselbe Präparat, obwohl selbe noch einen grösseren Zusatz von Melissengeist machen lässt, und hat dieser Umstand zu zahlreichen Recriminationen und zu den verschiedenartigsten Klärungsvorschlägen Veranlassung gegeben.

Obwohl ein Zusatz von Alkohol die Haltbarkeit der Arsenlösung sehr begünstigt, so ist es dennoch fraglich, ob gerade der Zusatz von aromatischem Spiritus das empfehlenswertheste Mittel ist. Es bleibt immer bedenklich, wenn ein so starkes Medicament den allgemein bekannten und so unschuldigen Geruch nach aromatischem Spiritus hat. Wie leicht können da, in der Hand der Laien, unliebsame Verwechslungen mit Melissentropfen vorkommen. Zweckmässiger würde uns in diesem Falle ein Zusatz von Enziantinctur erscheinen. In dem Gehalte an arseniger Säure stimmt das Präparat mit denjenigen der meisten anderen Pharmacopoeen überein. Die Pharmacopoe lässt das Präparat auf seinen Gehalt an arseniger Säure mittelst Jod prüfen und schreibt, da eine volumetrische Jodlösung unter den Reagentien nicht aufgenommen ist, die zur Ueberführung der arsenigen Säure in Arsensäure nöthige Jodmenge dem Gewichte nach vor.

Man wird zu gleichem Zwecke mit Vortheil auch die Zehntelnormal-Jodlösung (12·654 J. im Liter) benützen können, von welcher 10·15 Cubikcentimeter zur Oxydation von 5 Grammen der Fowler'schen Solution nöthig sind.

Beim längeren Stehen von arseniger Säure in alkalischer Lösung, wird durch den Sauerstoff der Luft ein Theil zu Arsensäure oxydirt, auf welchen Umstand neuerdings Kassner aufmerksam machte und deshalb empfiehlt, bei den volumetrischen Bestimmungen der arsenigen Säure mit Jodlösung, zuvor durch einen geringen Zusatz von schwefliger Säure allfällig gebildete Arsensäure zu reduciren, den Ueberschuss der schwefligen Säure durch Kochen zu entfernen und dann erst nach Zusatz von Natriumbicarbonat mit Jodlösung zu titriren. Namentlich bei der Untersuchung von älterer Fowler'scher Solution wird ein solcher Vorgang empfehlenswerth sein.

Spirituosa. Geister. Alcoolats; Teintures d'essences. Spirits.

Diese in allen Pharmacopoeen officinellen Präparate stellen entweder alkoholische Destillate verschiedener, meist aromatischer Substanzen dar, oder sind einfache farblose oder wenig gefärbte Lösungen von ätherischen Oelen, Kampher, Seife etc. In den Fällen, wo die Pharmacopoe die Darstellung eines Spiritus durch Destillation vorschreibt, ist es nicht statthaft, einfach eine Lösung des betreffenden ätherischen Oeles in Alkohol zu substituiren, denn für jeden Fall sind die beiden Producte in Geruch und Geschmack verschieden.

An die, von der Pharmacopoe gegebene allgemeine Darstellungsvorschrift sei noch ergänzend hinzugefügt, dass selbstredend die zur Destillation verwendeten Arzneistoffe in vollkommen tadelloser, frischer und kräftig riechender Form zu verwenden sind. Die Menge des vorgeschriebenen Alkohols ist sowohl dem absoluten als auch dem specifischen Gewichte nach genau einzuhalten, ebenso ist genau die vorgeschriebene Wassermenge zu berücksichtigen, denn es bleibt für den Alkoholgehalt des Productes nicht gleichgiltig, ob die Destillation von einer alkoholreicheren oder alkoholärmeren Flüssigkeit vorgenommen wurde. Ebenso wird der Alkoholgehalt des Destillates beeinflusst, je nachdem der Gang der Destillation ein rascher oder langsamer war. Eine langsame Destillation aus dem Wasserbade, wie letzteres die Pharmacopoe vorschreibt, gibt die alkoholreichsten Producte, dabei wird immer noch ein Theil des Alkohols von dem wässerigen Blaseninhalt zurückgehalten, so dass das Destillat um 3—4 Procente Alkohol ärmer ist, als es der verwendeten Alkoholmenge nach sein sollte.

Die Güte und Reinheit der Medicinalgeister lässt sich meist nur mittelst Geruchs- und Geschmacksprobe feststellen, nur in wenigen Fällen ist es möglich, eine genaue chemische Prüfung und Werthbestimmung derselben vorzunehmen.

Obwohl die Pharmacopoe das specifische Gewicht der hieher gehörigen Präparate nicht normirt, so ist doch in den meisten Fällen dieses der einzige Schlüssel, um daraus eine sorgfältige Darstellungsweise ableiten zu können.

Die genau nach Vorschrift der Pharmacopoe dargestellten Präparate zeigen nachstehende specifischen Gewichte:

Spiritus	Aetheris	0·806 —0·810	Vol.-Procente Alkohol
„	Anisi	0·9065—0·9105	61—63
„	aromaticus	0·8749—0·8820	73—76
„	camphoratus	0·898 —0·900	67—70
„	Carvi	0·9062—0·9105	61—63
„	Ferri sesquichl. aeth.	0·8496—0·8505	(1·5—1·6 Proc. Fe)
„	Juniperi	0·8750—0·8820	73—76
„	Lavandulae	0·8750—0·8820	73—76
„	Menthae. pip.	0·8750—0·8820	73—76
„	Rosmarini	0·8750—0·8820	73—76
„	saponatus	0·8950—0·8959	66
„	Saponis kalini	0·9840—0·9855	—
„	Sinapis	0·8295—0·8360	90—91

Spiritus Sinapis. Senfgeist. Esprit de Moutarde. Spirit of moustard.

Um den Gehalt des Präparates an Senföl quantitativ zu bestimmen, benützt man zweckmässig das Verhalten des letzteren zu Ammoniak. C_3H_5CNS (Senföl) + + $NH_3 = C_4H_8N_2S$ (Thiosinamin). Es bildet nämlich Senföl mit Ammoniak Thiosinamin, welche Bildung ganz glatt und quantitativ verlauft. Da das Thiosinamin ein Körper von neutraler Reaction ist, so kann leicht die Menge des gebundenen, respective des überschüssig zugesetzten Ammoniaks durch eine einfache Titration ermittelt und daraus die Menge des gebildeten Thiosinamins berechnet werden. Obiger Gleichung nach erfordert 1 Gramm Senföl 0·1794 Gramm NH_3 zur Bildung von Thiosinamin, die praktisch gefundenen Werthe bleiben jedoch meist hinter den berechneten um etwas zurück, und erfordert 1 Gramm reines Senföl in der Praxis durchschnittlich nur 0·1655 NH_3 zur Thiosinaminbildung.

Um nun die Menge des Senföles im Senfgeiste quantitativ zu bestimmen, wiegt man in einen wohl zu verschliessenden Kolben 50 Gramme Senfgeist und setzt 4 Cubikcentimeter Ammoniak, dessen Gehalt an NH_3 zuvor durch Titration genau bestimmt wurde, hinzu, und lässt 24 Stunden verschlossen stehen. Nach dieser Zeit versetzt man mit Lackmustinctur und titrirt mit Halbnormalsalzsäure bis zur Rothfärbung. Die

in Untersuchung genommenen 50 Gramme Senfgeist müssen bei dem Präparate der österreichischen Pharmacopoe, zur Bildung von Thiosinamin 0·160—0·170 NH_3 verbrauchen.

In dem Gehalte an Senföl stimmen die Präparate der anderen Pharmacopoeen mit demjenigen der Pharm. Austr. nahezu ganz überein, blos das Präparat der Pharm. Russ. ist doppelt so stark.

Syrupi. Syrupe. Sirops. Syrups.

Die Darstellung der Syrupe hat nur insoweit eine Veränderung erfahren, als jetzt überall zweckmässiger Weise die Verwendung von destillirtem Wasser vorgeschrieben ist. Das Verhältniss von Zucker zur Colatur ist im Allgemeinen dasselbe geblieben, nämlich 160 Gramme Zucker auf 100 Gramme Colatur. Nur bei jenen Säften, die in der Colatur einen Alkoholzusatz enthalten, ist die Zuckermenge vermindert, und zwar kommen bei Syr. Ipecacuanhae 142 Gramme Zucker, bei Syr. menth. und Syr. Sennegae 150 Gramme Zucker auf je 100 Gramme Colatur. Bei Syrupus Papaveris ist jedoch der Zuckerzusatz auffallend hoch (185 Gramme auf 100 Colat.) und bedingt ein Auskrystallisiren im erkalteten Safte.

Zu der von der Pharmacopoe für die Syrupbereitung gegebenen allgemeinen Vorschrift wäre noch hinzuzufügen, dass es zur Erlangung klarer Syrupe nothwendig ist, die einzelnen Colaturen vor dem Zuckerzusatze zu filtriren. Das hierauf gewogene Filtrat bringt man in einen blanken Kupfer- oder Messingkessel, fügt die bestimmte, überstossene Zuckermenge hinzu, und bringt durch Rühren bei einer 50⁰ nicht übersteigenden Temperatur den Zucker zur Lösung. Erst jetzt wird die Hitze vermehrt und der Syrup rasch einmal aufkochen gelassen, und durch ein reines Flanelltuch in eine glasirte Porzellan- oder Steingutschale colirt. Man lässt daselbst mit einem Tuch bedeckt erkalten und füllt schliesslich in vollkommen reine und trockene Gläser. Handelt es sich darum, einen Syrup für lange Zeit haltbar zu machen, so füllt man denselben in kleine Fläschchen bis nahe zum Hals und stellt selbe in ein passendes Gefäss mit Wasser, und lässt letzteres 1 Stunde hindurch langsam kochen. Hierauf verschliesst man mit fehlerfreien, gleichfalls in siedendem Wasser ausgekochten Korken.

Einzelne Pharmacopoeen lassen den fertigen Syrupen zur besseren Conservirung Alkohol zusetzen (Belgic. 3 Procent), was jedenfalls eher zulässig ist, als ein Salicylsäurezusatz. Für die Haltbarbeit der Syrupe ist es von grösster Bedeutung, selbe vor dem Zutritte fremder Keime so viel als möglich zu bewahren; es gelingt dies sicherlich am besten durch Einfüllen der Säfte in kleine Fläschchen, und nachträgliche Sterilisation.

Was die von der Pharmacopoe gegebenen einzelnen Vorschriften betrifft, so halten wir auch bei Syrup. Althaeae, Syrup. Capill. vener. und Syrup. Rhei das Befeuchten der Substanz mit einer geringen Alkoholmenge, der Haltbarkeit wegen, für sehr zweckmässig. Die beiden letzteren Säfte würden ferner noch haltbarer, wenn man, statt selbe zu infundiren, einfach maceriren würde. Auch Syrup. Sennae c. Manna wird klarer und haltbarer, wenn man die Sennesblätter durch 12 Stunden mit der vorgeschriebenen Wassermenge nur macerirt und dann mit Zucker und Manna aufkocht. Der Mannazusatz ist hier ein ziemlich grosser, und krystallisirt der Mannit bei Verwendung von Manna electa nach längerem Stehen heraus. Es wäre daher angezeigter gewesen, nur die Hälfte der jetzigen Menge, dafür aber ausdrücklich Manna electa vorzuschreiben. Bei Syrup. simplex erreicht man vollste Klarheit, wenn man denselben statt der vorgeschriebenen Clarification durch festes Filtrirpapier filtrirt. Das specifische Gewicht desselben ist bei 15⁰ C. 1·325.

Syrupus Ferri jodati. Jodeisensyrup. Sirop d'iodure de fer. Syrup of Jodide of Iron.

Bei der Darstellung bringt man die vorgeschriebene Menge Eisenpulver und Wasser in einen Kolben und trägt in die Mischung partienweise das Jod ein. Man kann übrigens auch umgekehrt verfahren und zur Mischung von Jod und Wasser das Eisenpulver in ganz kleinen Partien hinzufügen. Ist die Reaction zwischen Jod und Eisen vorüber, was man an der Entfärbung der Anfangs braunen Flüssigkeit erkennt, so filtrirt man die noch heisse Lösung von Eisenjodür, durch ein mit destillirtem Wasser benetztes Filter, auf das in einer Porzellanschale befindliche Zuckerpulver. Wenn nöthig, begünstigt man die Lösung des Zuckers durch gelindes Erwärmen und füllt den erhaltenen Saft in kleine weisse Fläschchen, die man bei der Aufbewahrung dem directen Sonnenlichte aussetzt.

Nach der früheren Pharmacopoe hatte die Darstellung des Jodeisensyrups im Bedarfsfalle stets frisch zu geschehen, was jetzt nicht mehr verlangt wird. Derselbe erhält eine nahezu unbegrenzte Haltbarkeit, wenn man ungefähr 1 pro Mille Citronensäure zusetzt und bei der Aufbewahrung directes Sonnenlicht einwirken lässt, wodurch allfällig gebildetes Jodid stets wieder zu Eisenjodür reducirt wird.

Der officinelle Jodeisensyrup stellt eine klare, schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit von süssem und gleichzeitig tintenhaftem Geschmacke dar, welche bei 15° C. das specifische Gewicht 1·354 besitzt. Derselbe muss in Wasser klar löslich sein und darf durch Stärkelösung keine blaue Färbung annehmen. Der Gehalt an Eisenjodür beträgt etwas weniges mehr als 5 Procent.

(10 Gramme Jod bilden 12·20 Eisenjodür, welche in 240 Grammen fertigen Syrup enthalten sind = 5·09 Procent FeJ_2). Zur Feststellung des vorgeschriebenen Jodeisengehaltes wägt man genau 15 Gramme des Syrups in einem 50 cubikcentimetrigen Kolben und füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke. 10 Cubikcentimeter dieser Lösung müssen mit 10 Cubikcentimeter Zehntelnormal-Silbernitratlösung, nach dem Ansäuern mit 2—3 Tropfen Salpetersäure und kräftigem Schütteln ein Filtrat geben, welches weder durch weiteren Silbernitratzusatz noch durch obige Jodeisenlösung mehr als opalisirend getrübt wird. Beabsichtigt man noch eine Bestimmung des Eisengehaltes, so äschert man eine gewogene Menge des Syrups in einer Platinschale ein und ermittelt in der Asche die Eisenmenge in der bei Extr. malat. ferri angegebenen Art.

Das officinelle Präparat enthält 0·916 Procent Fe und 4·166 Procent J. Der Gehalt an Jodeisen weicht bei den Präparaten der einzelnen Pharmacopoeen sehr wesentlich von einander ab, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist: Pharm. Graec. 0·05 Procent, Belg., Gall., Rom. 0·5 Procent, Hisp. 0·7 Procent, Helv. 1 Procent, Austr., Fenn., Germ., Russ. 5 Procent, Brit. 5·7 Procent, Dan., Norv., Suec., U. S. 10 Procent, Hung. 12·2 Procent, Neerl. 20 Procent. FeJ_2.

Syrupus Rubi-Idaei. Himbeerensaft. Sirop de framboise. Syrup of Raspberry.

Eine besondere Aufmerksamkeit erfordert die Darstellung der Fruchtsäfte, sofern man Producte anstrebt, welche in Hinsicht auf Farbe, Geschmack und Haltbarkeit den Anforderungen vollkommen entsprechen sollen. Da der Himbeersaft von allen Fruchtsäften die häufigste Verwendung findet, zudem in den Apotheken oft in grösseren Mengen dargestellt wird und auch die Bereitung der anderen Fruchtsäfte eine nahezu ganz gleiche ist, so sei dessen Herstellung hier besonders in's Auge gefasst.

Vollkommen reife Himbeeren werden möglichst bald nach ihrer Einsammlung mittelst hölzernen Pistills zu einem Brei zerquetscht und dieser in einem passenden Gefässe, bei grösseren Quantitäten in einem eigens für diesen Zweck bestimmten,

seitlich am Boden mit einem Ablasshahn versehenen hölzernen Fasse, bei circa 20° C. der Gährung überlassen. Während der Gährung, welche je nach der Temperatur und Reife der Früchte 2—4 Tage dauert, ist die Masse mittelst Holzpistill häufig gut durchzurühren und bedeckt zu halten. Die Gährung ist beendet, wenn eine Probe des filtrirten Saftes mit dem halben Volumen 90 procent. Alkohol vermischt, keine Ausscheidung mehr erleidet, was sehr genau und bei guter Beleuchtung zu beobachten ist, da sehr leicht die gallertartige Ausscheidung der Eiweisskörper der Beobachtung entgeht.

Fällt diese Alkoholprobe günstig aus, dann wird der vergohrene Saft, so weit als thunlich, zuerst durch den Hahn abgelassen, und der restirende Brei sorgfältigst und anhaltend ausgepresst. Man füllt den ausgegohrenen Saft in Flaschen, und zwar voll bis zum Hals, und lässt selbe durch mehrere Tage lose bedeckt im Keller zum Absetzen stehen. Nach dieser Zeit wird der sedimentirte Saft vom Bodensatze mittelst Heber abgezogen und filtrirt. Um grössere Quantitäten hinreichend schnell filtriren zu können, empfiehlt sich folgender Vorgang:

Auf ein sogenanntes Tenakel wird ein dichtes Colirtuch aufgespannt und auf letzteres ein Brei von gleichförmig zerkochtem Filtrirpapier in der Dicke von ungefähr 1 Centimeter ganz gleichmässig ausgebreitet. Auf diese Filtrirpapierschichte kommt abermals ein nasses Colirtuch, so dass sich die Filtrirpapierschichte zwischen den zwei gut anliegenden Colirtüchern befindet. Mittelst derartig hergestellter Filter geht die Filtration sehr rasch vor sich. Nach dem ersten Aufgiessen des Saftes wird das erste Filtrat entfernt, so lange es farblos ist, d. h. so lange es aus dem aus der Filtermasse verdrängten Wasser besteht, und das Filtrat erst gesammelt, bis seine Farbe auf keine Beimengung von Wasser mehr schliessen lässt. Der klare, wenn nöthig wiederholt filtrirte Saft wird unmittelbar nach der Filtration mit der vorgeschriebenen Zuckermenge zum Syrup gekocht. Die Pharmacopoe lässt den Himbeeren schon vor der Gährung, zur Beschleunigung der letzteren, Zucker zusetzen, was jedoch bei guten, reifen Früchten nicht unbedingt nothwendig ist. Hingegen ist es angezeigt, den zu verwendenden Zucker zu prüfen, ob derselbe nicht mit Ultramarin gebläut sei. Man löst zu diesem Zwecke circa 100 Gramme Zucker in eben so viel Wasser, setzt zum leichteren Absetzen noch das gleiche Volumen Alkohol hinzu und lässt 1—2 Tage ruhig stehen. Es darf sich bei Beobachtung gegen eine weisse Unterlage kein blauer Niederschlag gebildet haben. Die Gegenwart von Ultramarin in Fruchtsäften ist deshalb schädlich, weil durch die längere Einwirkung der vorhandenen organischen Säuren auf die Schwefelverbindungen des Ultramarins Schwefelwasserstoff gebildet wird, welcher den Saft, sowohl in Farbe als Geschmack, beeinträchtigt.

Reife Himbeeren geben beim Trocknen bei 100° C. im Durchschnitt 80 bis 85 Procent Feuchtigkeit ab, nach dem Vergähren und Auspressen werden jedoch nur durchschnittlich 60 Procent Succus gewonnen. Der frisch ausgepresste, unvergohrene Saft hat ein specifisches Gewicht von 1·05—1·06, der vergohrene und filtrirte Succus ein solches von 1·008—1·020 (je nach dem Alkoholgehalt) und gibt durchschnittlich 5 Procent Trockenrückstand, 0·56—0·64 Procent Asche und enthält 2·3 Procent freie Säure (als Weinsäure berechnet).

Prüfung. Die Prüfung des Himbeerensaftes hat sich bei der käuflichen Waare auf das Vorhandensein fremder Farbstoffe, namentlich des Anilinroths, zu beziehen.

Eine diesbezügliche Prüfung schreibt nur die Pharm. Helv. vor und verlangt, dass 1 Theil Syrup mit 2 Theilen Alkohol und 1 Theil Bleiessig geschüttelt, einen reichlichen hellgrünen Niederschlag bilde, während nach der Filtration die Flüssigkeit kaum, namentlich aber nicht roth gefärbt sein darf.

Ferner soll der Syrup nach dem Vermischen mit der gleichen Gewichtsmenge Salpetersäure, seine Farbe in der Kälte nicht verändern. Letztere Prüfung ist jedoch wenig beweisführend, indem auch bei dem natürlichen Syrup häufig nach kurzer Zeit Missfärbung eintritt, andererseits die rothe Färbung nach Zusatz von Salpetersäure

einige Zeit auch dann anhält, wenn ein künstlich gefärbter Syrup wenigstens zum Theil natürlichen Himbeersaft enthält.

Bettink empfiehlt zu gleichem Zwecke, 2 Cubikcentimeter Himbeersaft und 4 Cubikcentimeter verdünnter Salzsäure (1 : 4) nach Zusatz eines Stückchens Zink zu reduciren. Nach mehrstündiger Einwirkung wird bei reinem Safte die Flüssigkeit entfärbt, nimmt aber nach anhaltendem Schütteln mit Luft wieder eine rothe Farbe an, während gefärbter Syrup farblos bleibt. Besteht der untersuchte Saft zum Theile aus natürlicher Waare, so ist auch diese Prüfung nicht massgebend.

Am einfachsten und zuverlässigsten gelingt der Nachweis von Anilinroth (dieses allein wird fast ausschliesslich zur Färbung verwendet), wenn man den fraglichen Saft mit etwas Wasser verdünnt und mit Amylalkohol ausschüttelt. Reiner Himbeerensaft lässt den Amylalkohol unverändert, während die geringste Menge Anilinroth eine Rothfärbung desselben hervorruft.

Tincturae. Tincturen. Teintures; Alcoolatures. Tinctures.

Die Tincturen stellen im allgemeinen Auszuge seltener einfache Lösungen von vegetabilischen, thierischen, oder auch rein chemischen Substanzen dar, welche zumeist gefärbt sind und den Geruch und Geschmack der Rohstoffe in hohem Grade besitzen. Ihrem therapeutischen Werthe nach, stellen selbe sehr rationelle und wirksame Arzneiformen dar, welche nicht nur einen hohen Gehalt der wirksamen Substanzen der betreffenden Rohstoffe besitzen, sondern auch, namentlich was die alkoholischen Tincturen betrifft, ihren Wirkungswerth für lange Zeit unverändert bewahren.

Aus diesen Gründen erfordern die Tincturen aber auch eine recht sorgfältige Behandlung bei der Darstellung, damit sie eben das repräsentiren, was man von ihnen voraussetzt.

Je nachdem dieselben mit Alkohol, Aether, Wein oder Wasser bereitet werden, unterscheidet man alkoholische, ätherische, weinige oder wässerige Tincturen.

Die Pharmacopoe gibt für ihre Darstellung allgemeine Regeln, welche hier des Näheren erläutert werden sollen.

Die officinellen Tincturen zerfallen in zwei Gruppen, und zwar in solche, welche aus minder wirksamen Substanzen mittelst Alkohol im Verhältnisse von 1 Theil Substanz auf 5 Theile Menstruum mittelst Digestion darzustellen sind, und zweitens in Tincturen, welche aus stark wirkenden, zumeist narkotischen Substanzen, im Verhältnisse von 1 Theil Substanz auf 10 Theile Tinctur, auf dem Wege der Verdrängung hergestellt werden. (Irrthümlicher Weise lässt die Pharmacopoe auch die T. Cascarillae im Verhältnisse von 1 : 10 bereiten, im III. Bande dieses Commentars ist dieses Versehen richtiggestellt.)

Da die Pharmacopoe obige Verhältnisse als allgemeine Regel aufstellt (soweit sie selbst nicht davon abweicht), so ist damit indirect auch bestimmt, dass bei Anfertigung nicht officineller Tincturen in gleichem Sinne vorzugehen ist.

Bei den mittelst Digestion oder Maceration hergestellten Tincturen hängt das Endproduct hauptsächlich von der Stärke des verwendeten Alkohols, von der Güte und dem Grade der Zerkleinerung des zu extrahirenden Materiales, wie von dem öfteren Schütteln des Ansatzes ab. Es ist daher auf diese drei Punkte wesentlich Rücksicht zu nehmen.

Der zu verwendende Alkohol muss selbstredend den Anforderungen der Pharmacopoe vollkommen entsprechen und die genau vorgeschriebene Stärke besitzen, und zwar soll das specifische Gewicht bis auf die 3. Decimale stimmen. Leider gestattet die Pharmacopoe selbst, beim specifischen Gewichte des concentrirten wie des verdünnten Alkohols, einen Spielraum in der 3. Decimale von 4, respective 2 Einheiten, welcher sich auch beim specifischen Gewichte der fertigen Tincturen kundgeben wird. Es unterliegt jedoch gar keinen Schwierigkeiten, zur Darstellung der Tincturen einen

Alkohol von genau 90 und 70 Volum-Procenten, respective von dem specifischen Gewichte von 0·832 und 0·894 bei 15° C. zu verwenden.

(Diesbezüglich ist sogar die Finanzbehörde bei der Bemessung der Spiritussteuer strenger als die Pharmacopoe.)

Auch die zu extrahirenden Substanzen müssen von tadelloser Beschaffenheit sein und den Anforderungen der Pharmacopoe namentlich auch in ihrem Gehalte an wirksamer Substanz vollkommen entsprechen. Rinden, Samen, Hölzer etc. sind zuvor zu grobem Pulver zu verwandeln, die Kräuter möglichst klein zu zerschneiden

Das Ansetzen geschieht in weithalsigen Flaschen, welche von dem Ansatze nicht vollkommen erfüllt sein dürfen und einen vollkommenen, jede Verdunstung verhindernden Verschluss gestatten.

Die Pharmacopoe schreibt zwar für die Bereitung der meisten Tincturen dreitägige Digestion bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur vor, in welchem Falle kein luftdichter Verschluss des Ansatzgefässes stattfinden darf, sondern ein sorgfältiges Verbinden mit Pergamentpapier, in welches 2—3 Nadelstiche gemacht wurden, zu geschehen hat Es machen sich jedoch gegen die Anwendung von Digestionswärme folgende Bedenken geltend: 1. Es ist durch Versuche festgestellt, dass bei mittelst dreitägiger Digestion bereiteten Tincturen gegenüber solchen, welche durch achttägige Maceration hergestellt sind, kein Unterschied im Gehalte an wirksamer Substanz besteht;

2. ist es schwierig, ohne besondere Vorrichtungen eine gleichmässig hohe, jedoch 40° nicht übersteigende Temperatur durch 3 Tage ununterbrochen zu erhalten;

3. werden mittelst Digestion bereitete Tincturen bei der Aufbewahrung bei gewöhnlicher Temperatur trübe und scheiden jene meist indifferenten Stoffe, welche bei der erhöhten Temperatur in Lösung gingen, wieder aus. Endlich treten bei der Digestion unvermeidliche Verluste von Alkohol ein, welche, sofern sie nicht berücksichtigt werden, auf Concentration und Wirkungswerth der Tincturen oft von nicht unerheblichem Einflusse sind. Wenn durch diese Auseinandersetzung auch die Vorschrift der Pharmacopoe nicht amovirt werden soll, so ist es doch nothwendig, auf diese Umstände hier aufmerksam zu machen.

Werden die Tincturen mittelst Digestion hergestellt, so ist es geboten, auf dem Ansatzgefässe die Tara des leeren Gefässes, sowie das Gesammtgewicht des Gefässes, sammt eingewogenem Ansatz zu notiren. Nach vorgeschriebener Digestionszeit ist das Ansatzgefäss sammt Inhalt wieder auf die Wage zu bringen und der durch Verdunstung des Alkohols entstandene Gewichtsverlust durch Alkoholzusatz auszugleichen.

Ist auch ein solcher Vorgang von der Pharmacopoe nicht vorgeschrieben, so ist es doch so nur möglich, gleichwerthige Producte zu erhalten.

Hingegen ist es unrichtig, nach vollzogener Pressung das Gewicht der Tinctur durch einfachen Alkoholzusatz ergänzen zu wollen, da in solchem Falle das Mindergewicht zum grossen Theile von dem Grade des Auspressens und der Aufsaugung durch das Presstuch abhängig ist. Die ungarische Pharmacopoe lässt zwar die fertigen Tincturen auf ein bestimmt vorgeschriebenes Gewicht bringen, der zur Ergänzung nöthige Alkohol wird jedoch zuerst in 1 oder 2 Partien mit dem Pressrückstand gemischt und ausgepresst. Am zweckmässigsten verfährt die deutsche und mit ihr noch mehrere andere Pharmacopoeen, welche die Tincturen durch achttägige Maceration, bei ungefähr 15° darstellen lassen. Vollkommener Verschluss der Ansatzgefässe verhindert hier jede Verdunstung des Alkohols, und macht jede Ergänzung überflüssig. Durch täglich dreimaliges Schütteln ist die vollkommene Extraction der Substanzen zu befördern. Nach vollendeter Maceration wird gut ausgepresst, die Tinctur in wohl verschlossener Flasche absetzen gelassen und hierauf filtrirt, wobei das Filter, um die Verdunstung des Alkohols möglichst zu vermeiden, bedeckt zu halten ist.

Eine sehr zweckmässige Neuerung der neuen Pharmacopoe ist die Darstellung der stark wirkenden Tincturen auf dem Wege der Verdrängung. Es ist dieses Verfahren bis jetzt nur von der britischen und amerikanischen Pharmacopoe vorgeschrieben gewesen, dürfte aber bald sich allgemeinerer Anwendung erfreuen. Es gelingt auf diesem Wege, die Rohdroguen an ihren wirksamen Bestandtheilen vollkommen zu erschöpfen, so dass 10 Theile Tinctur dem Wirkungswerthe von 1 Theil Rohsubstanz vollkommen entsprechen.

Betreffs der Darstellung gilt hier dasselbe, was bei den Fluidextracten gesagt wurde; nur betreffs der zur Verdrängung vorgeschriebenen Alkoholmenge sei hier Folgendes erwähnt:

Die Pharmacopoe schreibt bei Tinctura Aconiti, welche als Mustervorschrift für die Herstellung der anderen Tincturen gilt, eine bestimmte Gewichtsmenge Alkohol zur Verdrängung vor, und zwar 120 Gramme verdünnten Alkohols zur Erzeugung von 100 Grammen Tinctur. Dieses darf jedoch nicht dahin aufgefasst werden, dass die 120 Gramme Alkohol für jeden Fall zu verbrauchen sind, sondern ist ausschliesslich die Gewichtsmenge des Endproductes zu berücksichtigen, unbekümmert darum, wie viel Alkohol man hiezu verbrauchte. Der von der Pharmacopoe angenommene Alkoholverbrauch kann in einzelnen Fällen zutreffen, in der Regel aber wird man bei Darstellung grösserer Tincturenmengen weniger Alkohol verbrauchen. So wurden beispielsweise zur Herstellung von je 5 Kilogrammen T. Strychni und T. Opii spl. 5·20 und 5·25 Kilogramme Alkohol verbraucht, während die Pharmacopoe 6·0 Kilogramme Alkohol verwenden lässt. Für je 3 Kilogramme T. Belladonnae, T. Cantharid. und T. Lobeliae 3·30 Kilogramme und 3·20 Kilogramme Alkohol, statt 3·60 Kilogramme nach der Pharmacopoe.

Es ist daher, um jeden Alkoholverlust zu vermeiden, empfehlenswerth, zuerst so viel Alkohol von vorgeschriebener Stärke abzuwägen, als schliesslich Tinctur gewonnen werden soll. Dieser Alkohol wird sowohl zum Anfeuchten des zu erschöpfenden Pulvers, als auch zur darauffolgenden Percolation verwendet. Das Percolat wird in einer genau tarirten Flasche gesammelt und, sobald nach vollständigem Verbrauch des Alkohols nichts mehr aus dem Percolator abtropft, das genaue Gewicht der erhaltenen Tinctur ermittelt. So viel, als jetzt bis zu dem vorgeschriebenen Gewichte an Tinctur fehlt, eben so viel verdünnter Alkohol wird noch auf den Percolator gegossen und auch das jetzt erhaltene Percolat zu der früheren Tinctur gebracht, wodurch genau die vorgeschriebene Gewichtsmenge an fertiger Tinctur erhalten wird.

Die so hergestellten Tincturen sind in den meisten Fällen vollkommen klar und erfordern keine weitere Filtration, in einzelnen Fällen jedoch, beispielsweise bei T. Cantharidum, ist noch eine Filtration nöthig, indem anfangs in den concentrirten Auszug Stoffe in Lösung gehen, welche bei der durch weitere Percolation sich ergebenden Verdünnung wieder zur Ausscheidung gelangen.

Die Aufbewahrung der Tincturen hat in wohl verschliessbaren Glasflaschen bei möglichst gleichmässiger Temperatur und vor directem Lichteinfluss geschützt, zu geschehen.

Die Prüfung der Tincturen beschränkt sich bei der neuen Pharmacopoe auf die Ermittlung des Morphingehaltes bei den Opiumtincturen. Zahlreiche, von verschiedenen Analytikern durchgeführte Untersuchungen einer grossen Reihe von Tincturen der verschiedenartigsten Herkunft, haben jedoch ergeben, dass die einzelnen Tincturen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, in Folge verschiedenartiger, oft auch mangelhafter Bereitungsweise, sehr bedeutend von einander abweichen, so dass es wünschenswerth erscheint, durch sorgfältigere Prüfung der bereiteten Tincturen gleichmässigere Producte anzustreben. Prüfung.

Nach dem Stande der bisherigen Erfahrungen sind bei der Prüfung der Tincturen der Alkoholgehalt, das specifische Gewicht, der Trockenrückstand sowie in einzelnen Fällen der Alkaloid- oder Glykosidgehalt zu berücksichtigen. Man hat zwar versucht, auch den Aschengehalt sowie den Gehalt an freier Säure der Tincturen zu

gleichen Zwecken heranzuziehen, zahlreiche diesbezügliche Untersuchungen haben jedoch ergeben, dass die Ermittlung dieser Zahlen nur in wenigen Ausnahmsfällen Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Tincturen bieten. So ist namentlich der Aschengehalt bei allen Tincturen ein sehr niedriger und schwankt in den Extremen zwischen 0·01—0·60 Procent, beträgt aber durchschnittlich 0·1—0·2 Procent, wobei oft bei den gleichnamigen Tincturen ebenso grosse Schwankungen vorkommen als bei den verschiedenartigen Tincturen selbst.

Auch der Gehalt an freier Säure, den man als „Säurezahl“ durch Ermittlung der für 10 Gramme Tinctur zur Neutralisation erforderlichen Milligramme KOH ausdrückt, zeigt bei den meisten Tincturen nur geringe Unterschiede und gibt Zahlen, die meist zwischen 10 und 20 liegen; nur die aus den verschiedenen Harzen bereiteten Tincturen geben, entsprechend den von uns zuerst ermittelten Säurezahlen der Harze, höhere Ziffern. Man wird daher auch aus der Ermittlung der Säurezahlen nur in vereinzelten Fällen Nutzen ziehen können.

Um den Alkoholgehalt einer zu untersuchenden Tinctur zu bestimmen, destillirt man von einem bestimmten Volumen (50—100 Cubikcentimeter) den Alkohol über freiem Feuer vollkommen ab, ergänzt das erhaltene Destillat mit destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volumen und bestimmt aus dem specifischen Gewichte dieser Flüssigkeit den Alkoholgehalt. Ist die für eine Destillation erforderliche Tincturmenge nicht vorhanden, so lässt sich auch mit 10—20 Cubikcentimeter Tinctur bestimmen, ob das zur Darstellung verwendete Menstruum den vorgeschriebenen Alkoholgehalt besass. Man bestimmt einfach mittelst Piknometer das specifische Gewicht der zu untersuchenden Tinctur, bringt ein bestimmtes Volumen derselben auf dem Wasserbade zur Trockene und löst den Trockenrückstand wieder zu dem gleichen Volumen in Alkohol von genau derselben Stärke, wie er zur Bereitung der betreffenden Tinctur vorgeschrieben ist, auf. Das specifische Gewicht dieser Lösung muss mit dem früher ermittelten specifischen Gewicht der Tinctur übereinstimmen, sofern zur Tincturbereitung der gleich starke Alkohol verwendet wurde. Allfällig sich ergebende Differenzen der specifischen Gewichte lassen auch annähernd genaue Schlüsse auf den Alkoholgehalt der Tinctur ziehen.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Tincturen geschieht am zweckmässigsten mittelst Piknometer bei 15° C. oder mittelst der Mohr-Westphal'schen Wage. Für sich allein kann das specifische Gewicht für die Beurtheilung einer richtigen Bereitungsweise nicht massgebend sein, dasselbe gibt jedoch bei gleichzeitiger Ermittlung des Trockenrückstandes und des Alkoholgehaltes werthvolle Anhaltspunkte. Das specifische Gewicht der Tincturen weicht von demjenigen des verwendeten Menstruums meist nur um wenige Einheiten in der dritten Decimalstelle ab, darf aber mit dem Gehalte an Trockenrückstand nur in bedingte Relation gebracht werden, denn wie aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich, zeigen einzelne Tincturen mit grösserem Trockenrückstand ein niedrigeres specifisches Gewicht, als solche mit geringerem Trockenrückstand, trotzdem gleich starker Alkohol zur Herstellung verwendet wurde.

Sehr werthvolle Daten für die Beurtheilung der Tincturen ergeben sich aus der Ermittlung des Trockenrückstandes. Man muss sogar zugeben, dass in allen jenen Fällen, wo es nicht möglich ist, ein Alkaloid oder Glykosid aus der betreffenden Tinctur abzuscheiden, der Gehalt an Trockenrückstand oft nur das einzige Merkmal ist, um daraus die Güte einer Tinctur abzuleiten.

Zahlreiche, von verschiedener Seite vorgenommene Untersuchungen haben gezeigt, dass bei gleichmässiger Darstellung sich der Trockenrückstand bei den einzelnen Tincturen innerhalb enger Grenzen bewegt und dass ferner auf die Menge desselben die Güte der zu extrahirenden Substanz, der Grad ihrer Zerkleinerung, sowie die Häufigkeit des Umschüttelns des Ansatzes, von grösstem Einflusse sind. Unter sonst gleichen Verhältnissen verdient die Tinctur mit grösserem Trockenrückstand den Vorzug.

Die Ermittlung des Trockenrückstandes geschieht durch Eindampfen einer gewogenen Menge Tinctur (5—10 Gramme) auf dem Wasserbade und darauf folgendes

Trocknen bei 100° C. M. C. Traub empfiehlt zwar die Austrocknung bei 70°, jedoch im luftverdünnten Raume vorzunehmen, für das pharmaceutische Laboratorium ist jedoch dieser Vorgang zu umständlich.

Für die Prüfung der narkotischen Tincturen bildet die Ermittlung des Alkaloidgehaltes den wichtigsten Factor. Die Bestimmung geschieht zweckmässig nach dem bei den Extracten angegebenen Ausschüttelungsverfahren. Da bei einzelnen Tincturen kleine Abweichungen in der Ausführung nothwendig sind, so soll das Betreffende, soweit erforderlich, bei den einzelnen Tincturen mitgetheilt werden.

Tinctura Aconiti rad. Sturmhutwurzeltinctur. Teintur d'aconit (racine). Tincture of Aconit.

Die officinelle Sturmhutwurzeltinctur stellt eine braungelbe Flüssigkeit ohne auffallenden Geruch, jedoch mit schwach bitterem, nachträglich brennendem, die Zunge unempfindlich machenden Geschmacke dar. Letztere Eigenschaft muss aus Mangel einer anderen gleichzeitig als Identitätsreaction dienen. Das specifische Gewicht betrug bei einer sorgfälligst dargestellten Tinctur 0·9033, der Trockenrückstand 2·09 Procent, der Alkaloidgehalt 0·03, bei einer zweiten Tinctur 0·07 Procent.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes werden 100 Gramme Tinctur in eine Porzellanschale gebracht mit 0·2—0·3 Gramme Weinsäure und circa 20 Cubikcentimeter Wasser versetzt und von dieser Mischung auf dem Wasserbade der Alkohol unter stetem Rühren verjagt. Die zurückbleibende Flüssigkeit, welche 20—30 Cubikcentimeter betragen soll, nöthigenfalls durch Wasserzusatz auf dieses Volumen ergänzt wird, lässt man einige Stunden bei Seite stehen und filtrirt dann durch ein angefeuchtetes kleines Filter in einen verschliessbaren Scheidetrichter. Der weitere Modus des Ausschüttelns geschieht in derselben Art, wie es bei den Extracten angegeben wurde.

Tinctura Belladonnae fol. Tollkirschenblättertinctur. Teinture de belladone. Tincture of Belladonna.

Braungrüne, geruchlose, kaum bitter schmeckende Tinctur, welche ein specifisches Gewicht von 0·9007 Gramme besitzt und 2·16 Procent Trockenrückstand gibt. Der Atropingehalt beträgt 0·05 — 0·06 Procent und ist annähernd halb so gross, als bei der früher officinell gewesenen, im Verhältnisse von 1 : 5 bereiteten Wurzeltinctur. Die Bestimmung des Alkaloidgehaltes geschieht in derselben Weise, wie bei T. Aconiti angegeben wurde. Befürchtet man, dass das sich abscheidende Chlorophyll Atropin eingeschlossen hält, so löst man den in der Porzellanschale befindlichen, hauptsächlich aus Chlorophyll bestehenden Rückstand in Chloroform und schüttelt dieses separat in einem zweiten Scheidetrichter mit weinsäurehältigem Wasser aus. Nach Entfernung der Chloroformschichte bringt man die saure wässerige Lösung, welche die Spuren von Atropin noch aufgenommen hat, zu der übrigen alkaloidhältigen Lösung und schüttelt dann diese in bekannter Weise mit Chloroform aus.

Mit der Alkaloidbestimmung lässt sich in gleicher Weise wie beim Tollkirschenextract die Prüfung auf die Identität verbinden.

Auch bei der Tollkirschentinctur enthält nämlich die erste, aus saurer Lösung bewirkte Chloroformausschüttelung den Schillerstoff (Chrysatropasäure), welcher wie beim Extract nachzuweisen ist. Mit dem isolirten Alkaloid kann ferner die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Vitali'sche Atropinreaction vorgenommen werden.

Tinctura Benzoës. Benzoëtinctur. Teinture de benjoin. Tincture of Benzoin.

Röthlichgelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehmem, vanilleähnlichem Geruch, welche, mit Wasser gemengt, eine milchige Flüssigkeit von saurer Reaction gibt. Das specifische Gewicht der Tinctur bei 15° C. ist 0·0887, der Trockenrück-

stand beträgt 14—17 Procent. Werden 10 Gramme Tinctur unter Beihilfe von Phenolphtaleïn mit alkoholischer Kalilauge titrirt, so sind bei aus Siam-Benzoë bereiteter Tinctur 160—200 Milligramme KOH, bei Sumatra-Benzoë 70—100 Milligramme KOH zur Neutralisation der freien Säure erforderlich.

Tinctura Cantharidum. Cantharidentinctur. Teinture de cantharide. Tincture of Cantharides.

Gelblichgrüne Flüssigkeit von dem eigenthümlichen Geruch der spanischen Fliegen und von scharfem, brennendem Geschmack. Auf der Haut erzeugt dieselbe Brennen und Röthung, auf Papier getropft hinterlässt dieselbe nach dem Verdunsten schwache Fettflecke.

Das specifische Gewicht bei 15° C. = 0·8394, der Trockenrückstand beträgt 1·96 Procent, der Cantharidingehalt ungefähr 0·04 Procent.

Um den Gehalt an Cantharidin festzustellen, bringt man 100 Gramme Tinctur, circa 5 Gramme Ammoniak und 20 Cubikcentimeter Wasser in eine Porzellanschale und verdampft von dieser Mischung den Alkohol auf dem Wasserbade unter stetem Umrühren. Nach Verdunstung des Alkohols setzt man noch etwas Ammoniak hinzu, um sicher zu sein, alles Cantharidin als cantharidinsaures Ammoniak in Lösung zu haben und bringt dann die trübe Flüssigkeit in einen verschliessbaren Scheidetrichter und schüttelt mit Aether so lange aus, als dieser gefärbt erscheint. Gewöhnlich genügen drei Ausschüttelungen, um alles Fett aufzunehmen. Nach Entfernung des Aethers wird die wässerige, nun geklärte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das jetzt frei gemachte Cantharidin mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformschichte, die bei der ersten Ausschüttelung trübe erscheint und einige Zeit zur Klärung und Absonderung erfordert, wird in einem Krystallisirschälchen bei gelinder Temperatur verdunsten gelassen. Das Cantharidin scheidet sich hierauf in Blättchenform, jedoch mit einer grünen, fettartigen Masse verunreinigt aus; es genügt jedoch das Abspülen mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff, um dasselbe hinreichend rein zu erhalten. Dasselbe braucht nun noch bei 100° getrocknet und dann gewogen zu werden.

Tinctura Colchici sem. Zeitlosensamentinctur. Teinture de colchique. Tincture of Colchicum Seed.

Dunkelgelbe, geruchlose, stark bitter schmeckende Tinctur, welche ein specifisches Gewicht von 0·9012 zeigt und 1·85 Procent Trockenrückstand gibt. Der Gehalt an Colchicin beträgt ungefähr 0·06 Procent. Um die Menge des letzteren zu bestimmen, werden 100 Gramme Tinctur in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter stetem Rühren von Alkohol befreit, der Rückstand, wenn nöthig, noch mit Wasser verdünnt und einige Stunden bei Seite gestellt. Hierauf wird in einem Scheidetrichter filtrirt, das Filter gut nachgewaschen und das Filtrat 3—4 mal nacheinander mit je 10—15 Cubikcentimeter Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten der vereinten Chloroformlösungen wird der Rückstand nochmals in Wasser gelöst, filtrirt und abermals mit Chloroform mehrmals ausgeschüttelt.

Der Verdunstungsrückstand dieser zweiten Ausschüttelungen wird hierauf bei 100° C. getrocknet und gewogen. Das auf diese Weise gewonnene Colchicin ist im destillirten Wasser nahezu vollkommen klar löslich und kann zweckmässig zur Anstellung von Identitätsreactionen benützt werden. Die wässerige Lösung desselben gibt auf Zusatz von 1 Tropfen bis zur Farblosigkeit verdünnter Eisenchloridlösung und darauffolgendem Kochen mit Salzsäure eine grüne Färbung, welche in Folge Spaltung des Colchicins in Colchicein entsteht. Wird andererseits ein Theil des isolirten Colchicins mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und etwas salpetersaures Kali hinzugefügt, so tritt anfangs eine veilchenblaue Färbung auf, welche nach Zusatz von Aetznatronlauge in andauerndes Ziegelroth übergeht.

Tinctura Digitalis. Fingerhuttinctur. Teinture de digitale. Tincture of Foxglove.

Dunkelgrüne, wenn älter braungrüne, bitter schmeckende Tinctur von dem eigenthümlichen Geruche der Fingerhutblätter. Das specifische Gewicht beträgt 0·9067, der Trockenrückstand 3·25 Procent.

Leider ist es bis jetzt nicht gelungen, eine entsprechende Methode zur quantitativen Bestimmung der wirksamen Substanzen ausfindig zu machen und muss man sich gegebenen Falls mit der Ermittlung der obigen Zahlen, sowie mit der Ausführung der Identitätsreaction begnügen. Letztere wird nach van Italie in folgender Weise vorgenommen: 10 Gramme Tinctur werden verdampft, der Rückstand mit 4 Cubikcentimeter Wasser gemischt, mit Bleiessig gefällt, filtrirt und das Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand des Chloroforms gibt mit Schwefelsäure und wenig Bromwasser eine violette Färbung.

Die Pharm. Danic., Gall., Germ. I, Graec., Helv., Hisp., Rom. und Russ. führen auch eine Tinctura digitalis aetherea, welche entweder mittelst Aether von 0·758 (Gall. und Hisp.) im Verhältnisse 1 : 5, oder mit Spir. aether. im Verhältnisse 1 : 10 (Dan., Germ. I, Rom., Russ.) darzustellen ist.

Die Alcoolature de digitale der Pharm. Belg. und Gall. wird durch Maceration der frischen, zerstossenen Blätter mit den gleichen Gewichtstheilen 90 procent. Alkohol dargestellt.

Die Pharm. Hung. lässt die Fingerhuttinctur gleich mehreren anderen starkwirkenden Tinkturen in schwarzen Gläsern aufbewahren.

Tinctura Ipecacuanhae. Brechwurzeltinctur. Teinture d'ipecacuanha. Tincture of Ipecacuanha.

Braungelbe, schwach bitter schmeckende Tinktur, welche ein specifisches Gewicht von 0·9033 Gramme besitzt, 2·15 Procent Trockenrückstand und ungefähr 0·17 Procent Emetin enthält.

Zur Bestimmung des Emetins werden 100 Gramme Tinctur auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, der Rückstand mit annähernd 5 Grammen Kalkhydrat eingetrocknet, verrieben und dieses Pulver dann in einem Extractionsapparate mit Chloroform erschöpft. Nach dem Verdunsten der nahezu farblosen Chloroformlösung im Glasschälchen wird das als kaum gelb gefärbte Masse hinterbleibende Emetin bei 100^0 C. getrocknet und gewogen. Wird dasselbe nachträglich in verdünnter Salzsäure gelöst und der Lösung etwas Chlorkalk zugesetzt, so entsteht die für Emetin charakteristische intensiv gelbrothe Färbung.

Tinctura Jodi. Jodtinctur. Teinture d'iode. Tincture of Jodine.

Stark gelbbraun gefärbte Flüssigkeit, welche nach Jod riecht und beim Vermengen mit Wasser einen krystallinischen Niederschlag von Jod abscheidet. Selbe hat das specifische Gewicht 0·8730 und muss sich ohne einen Rückstand zu hinterlassen verflüchtigen. Der Jodgehalt beträgt 6·25 Procent.

Um die Menge des vorhandenen Jod quantitativ zu bestimmen, wägt man genau 2 Gramme Tinctur in eine Stöpselflasche, setzt beiläufig 0·3 Gramme Jodkalium, 50 Cubikcentimeter Wasser und einige Tropfen Stärkelösung hinzu und titrirt mit Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung (24·8 Gramme im Liter) bis zur Entfärbung. Jeder verbrauchte Cubikcentimeter der Titreflüssigkeit zeigt 0·0127 Gramme Jod an, und es müssten daher rechnungsmässig für obige 2 Gramme der officinellen Jodtinctur 9·84 Cubikcentimeter Zehntelnatriumthiosulfatlösung verbraucht werden. Da jedoch bei längerer Aufbewahrung der Jodtinctur sich Jodwasserstoff, Aethyljodid etc. bilden, andererseits das verwendete Jod auch nicht absolut rein ist, so wird man

bei der Prüfung auch stets eine etwas geringere Menge freies Jod finden. Es wird daher genügen, wenn man blos 9·4—9·8 Cubikcentimeter der Titreflüssigkeit verbraucht.

Da die Jodtinctur die Haut stark braun färbt, so wird öfters auch eine Tinctura jodi decolorata angewendet, für welche die Pharm. Germ. I folgende Vorschrift gegeben hat:

Jod, Natriumthiosulfat und destillirtes Wasser, von jedem 10 Theile, werden bei gelinder Wärme unter öfterem Umschütteln bis zur vollkommenen Lösung digerirt, dann 16 Theile Liquor amonii caustici spirituosus (10 Procent) zugesetzt, einige Zeit geschüttelt, und nach stattgefundener Entfärbung noch 75 Theile Spirit. conc. hinzugefügt. Man lässt dann die Flüssigkeit 3 Tage lang kalt stehen, und filtrirt schliesslich von dem ausgeschiedenen tetrathionsauren Natron und Ammoniumjodür ab.

Das specifische Gewicht dieser Lösung beträgt nach der Germ. I 0·940—0·945, der Jodgehalt annähernd 10 Procent.

Tinctura Lobeliae. Lobelia-Tinctur. Teinture de lobelie. Tincture of Lobelia.

Grünlichbraune Tinctur, von stark kratzendem Geschmacke, welche ein specifisches Gewicht von 0·9027 zeigt und 1·82 Procent Trockenrückstand gibt. Der Gehalt an Lobelin beträgt ungefähr 0·02 Procent. Um die Menge desselben festzustellen, verfährt man in der bei T. Aconiti angegebenen Weise.

Man erhält so das Lobelin als eine lichtgelbe, balsamartige Masse, welche in Alkohol, Aether etc. löslich ist, und einen ungemein scharfen, kratzenden Geschmack besitzt. Die wässerige, durch Spuren einer Säure vermittelte Lösung des Lobelin, gibt mit Jodjodkalium einen braunrothen, mit Kaliumquecksilberjodid einen schwachgelben und mit Gerbsäure einen weissen Niederschlag.

Tinctura Opii crocata. Safranhaltige Opiumtinctur. Laudanum de Sydenham. Compound Tincture of Opium.

Gelbbraune Flüssigkeit, welche gleichzeitig nach Safran, Zimmt und Opium riecht und schmeckt, ein specifisches Gewicht von 0·9942 besitzt, 5·5 Procent Trockenrückstand gibt und ungefähr 1 Procent Morphin enthält. Was die Darstellung betrifft, so hat auch für diese Tinctur die Pharmacopoe weniger zweckmässig die Percolation vorgeschrieben.

Bringt man das angefeuchtete Opiumpulver auch noch so vorsichtig in den Percolator, so kann man kaum verhindern, dass bei der Neigung des feuchten Opiumpulvers zum Zusammenballen sich im Percolator zusammenhängende Klumpen bilden, welche durch die nur schwach alkoholische Flüssigkeit nicht vollständig erschöpft werden können. Versuche, diesem Uebelstande durch Vermengen des Opiumpulvers mit reinem Sande abzuhelfen, führten bei der zähweichen Consistenz des feuchten Opiums auch nicht stets zum gewünschten Ziele. Sollte daher bei der Darstellung der zusammengesetzten Opiumtinctur mittelst Percolation der angeführte Uebelstand auftreten, so ist es das Gerathenste, das Opiumpulver ohne Verlust aus dem Percolator zu schaffen, und die Tinctur einfach durch Maceration darzustellen. Auf eine vollständige Erschöpfung von zusammengeballtem Opium im Percolator darf man niemals rechnen, wie wir uns bereits durch mehrere Controlprüfungen, durch Bestimmung des Morphins und Trockenrückstandes überzeugten. Bei der Tinctura Opii spl. tritt obiger Uebelstand in Folge Verwendung von stärkerem Alkohol weniger störend auf.

Die zusammengesetzte Opiumtinctur hat die unangenehme Eigenschaft, nach kurzer Zeit einen Bodensatz abzuscheiden; um diesen auf das geringste Mass zu beschränken, empfiehlt sich Aufbewahrung im Dunklen. Die Vorschriften der einzelnen Pharmacopoeen weichen bei diesem Präparate oft sehr bedeutend von einander ab, viele derselben verwenden Wein zum Ansatze etc. Im Opiumgehalte herrscht an-

nähernde Uebereinstimmung (10 Procent), blos die Tinctur der Pharm. Grecc. enthält 16·6 Procent Opium.

Betreffs der Prüfung vergleiche den folgenden Artikel.

Tinctura Opii simplex. Einfache Opiumtinctur. Teinture Thébaïque (Teinture d'Extrait d'Opium). Tincture of Opium.

Röthlichbraune Tinctur, von bitterem Geschmacke, welche den Geruch des Opiums in hohem Grade besitzt. Das specifische Gewicht derselben, bei 15° C. beträgt 0·9767, der Trockenrückstand 6 Procent, der Morphingehalt ungefähr 1 Procent.

Gibt man zu einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid einige Tropfen Opiumtinctur, so entsteht intensive Rothfärbung (meconsaures Eisen); bringt man ferner zu einer, eine Spur Eisenchlorid enthaltenden Lösung von Ferricyankalium einige Tropfen Opiumtinctur, so entsteht in Folge der Reductionsfähigkeit des vorhandenen Morphins, Blaufärbung.

Von besonderer Wichtigkeit ist bei den Opiumtincturen deren Prüfung. Die Pharmacopoe schreibt auch in Würdigung dieses Umstandes ein eigenes Prüfungsverfahren zur Ermittlung des Morphingehaltes vor. Die praktische Ausführung dieser Prüfung gestaltet sich folgender Art: In einen kleinen, trockenen Kolben, dessen Gewicht zuvor auf der analytischen Wage genau ermittelt worden ist, wiegt man die vorgeschriebenen 40 Gramme Opiumtinctur, 10 Gramme Aether und 2 Gramme Ammoniak, verschliesst mit einem Kork, schüttelt kräftig um, und lässt hierauf 24 Stunden unter öfterem Schütteln bei 10—15° C. stehen. Nach dieser Zeit bringt man die Flüssigkeit auf ein kleines, mit einem Uhrglase stets bedeckt zu haltendes Faltenfilter, und zwar zuerst die Aetherschichte, und dann erst die übrige Flüssigkeit, unbekümmert darum, ob alle ausgeschiedenen Morphinkrystalle auf das Filter gelangen oder nicht. Sobald alle Flüssigkeit durch das Filter gegangen, spült man das Kölbchen zweimal mit einer Mischung von je 3 Grammen verdünnten Alkohol, Aether und Wasser nach, bringt diese Spülflüssigkeit jedesmal aus dem Kölbchen auch auf das Filter, reinigt so auch die auf dem Filter befindlichen Krystalle, und trocknet schliesslich das Kölbchen sowie Filter sammt Inhalt bei 100° C. im Trockenschranke. Ist das Filter vollkommen getrocknet, so lassen sich die auf demselben befindlichen Morphinkrystalle leicht ohne Verlust in das Kölbchen zu dem übrigen Morphin bringen, und werden dann nach dem Erkalten des Kölbchens im Exicator gewogen und so das Gewicht des abgeschiedenen Morphins nach Abzug des Kölbchens ermittelt.

Dieses von Flückiger herrührende Morphinbestimmungsverfahren, welches auch die Pharm. Germ. II vorgeschrieben hat, hat insbesondere in seiner Anwendung bei Tincturen zahlreiche Einwendungen ob seiner Brauchbarkeit erfahren. Für die Methode spricht die ungemeine Einfachheit der Ausführung, gegen dieselbe der Umstand, dass ein nicht unbedeutender Theil des in der Tinctur vorhandenen Morphins (ungefähr 33 Procent) nicht zur Ausscheidung gelangt, sowie dass das abgeschiedene Morphin meist narkotinhältig ist. Diese Einwendungen sind nicht unberechtigt. Die Flückiger'sche Methode der Morphinbestimmung wurde zuerst für Opiumpulver ausgearbeitet und hat in dieser ursprünglichen Form (die jetzt von der Pharm. Austr. für Opium angenommen), schon den Uebelstand, dass nach derselben ungefähr 20 Procente des Morphingehaltes (bei den von der Pharmacopoe angegebenen Mengenverhältnissen) zu wenig gefunden werden, da durch den Alkoholgehalt der Probeflüssigkeit, welcher 15 Gewichtsprocente beträgt, Morphin in Lösung gehalten wird. Um so grösser aber wird dieser Fehler bei der Prüfung der Tinctur sein, da hier der Alkoholgehalt der Probeflüssigkeit 25 Procent beträgt, mithin noch grössere Morphinmengen in Lösung bleiben. Ausserdem enthält die Tinctur gegenüber einem rein wässerigen Opiumauszuge grössere Mengen Narcotin, welche von der sich abscheidenden geringen Aetherschichte nicht vollkommen in Lösung gehalten werden, und daher das Morphin verunreinigen.

Schliesslich ist auch der von der Pharmacopoe vorgeschriebene grössere Ammoniakzusatz (2 Gramme gegenüber 1 Gramm nach Flückiger) als keine Verbesserung

zu betrachten, da 1 Gramm (10 Procent) Ammoniak zur Abscheidung des Morphins vollkommen hinreicht und jeder Ueberschuss von Ammoniak gleichfalls Lösung von Morphin veranlasst.

Die hier angeführten Uebelstände lassen sich zum Theile vermeiden, wenn man den Alkohol zuerst durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt, dann durch Wasserzusatz das ursprüngliche Gewicht der Tinctur wiederherstellt, filtrirt und mit 40 Grammen Filtrat in der bei Opiumpulver angegebenen Weise (jedoch bei Zusatz von nur 1 Gramm Ammoniak) verfährt. Eine derartige Correctur der vorgeschriebenen Prüfungsmethode ist jedoch insofern nicht zulässig, als die Pharmacopoe nicht direct einen bestimmten Procentgehalt an Morphin bei der Opiumtinctur normirt, sondern genau die Bedingungen vorschreibt, unter welchen aus einer bestimmten Menge Tinctur so und soviel Morphin abgeschieden werden muss.

Auf eine wichtige Consequenz, welche sich aus den angeführten Mängeln ergibt, müssen wir jedoch hier aufmerksam machen. Ein Opiumpulver, welches in seinem Morphingehalte den Anforderungen der Pharmacopoe entspricht, muss nicht stets eine probehältige Tinctur geben.

Zahlreiche, von verschiedenen Seiten ausgeführte Versuche haben ergeben, dass bei genauer Durchführung der Prüfungsverfahren der Pharmacopoe bei Opiumpulver durchschnittlich 0·1, bei Opiumtinctur 0·2 Morphin in der Mutterlauge zurückbleiben. Gibt daher ein Opium nach Vorschrift der Pharmacopoe aus 4 Grammen genau 0·4 Gramme Morphin, so wird die aus diesem Opium bereitete Tinctur aus 40 Grammen meist nur 0·3 Gramme Morphin abscheiden.

Es wird daher nicht genügen, die Opiumtinctur aus einem probehältigen Opiumpulver dargestellt zu haben, sondern der Apotheker wird stets auch die fertige Tinctur auf den vorgeschriebenen Morphingehalt prüfen müssen, denn aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass Opium, welches zur Pulverbereitung dient, in Wirklichkeit 12·5 Procent, jenes für die Tincturbereitung mindestens 14 Procent Morphin enthalten muss, damit die daraus dargestellte Tinctur den Anforderungen der Pharmacopoe entspricht.

Ein weiteres wichtiges Moment bei der Prüfung der Opiumtincturen ist die Ermittlung des Trockenrückstandes, obwohl diese Prüfung von der Pharmacopoe nicht vorgeschrieben ist. Der Morphingehalt allein repräsentirt nicht den ganzen Wirkungswerth der Opiumtinctur, sondern sind daran auch die zahlreichen anderen Opiumalkaloide betheiligt. Die Gesammtmenge derselben festzustellen, daran mangelt es an einer expeditiven Methode, allein wir wissen, dass gutes Opium 55—60 Procent lösliche Bestandtheile an verdünntem Alkohol abgibt und, es wird daher auch eine im Verhältnisse von 1 : 10 dargestellte Tinctur 5·5—6 Procent Trockenrückstand enthalten müssen. Durch einen geringeren Trockenrückstand würden sich daher jene Tincturen verrathen, welche aus minderwerthigem Opium oder aus Opiumrückständen dargestellt sind und die allenfalls durch Zusatz von Morphin scheinbar revisionsfähig gemacht wurden.

Tinctura Strophanti. Strophantus-Tinctur. Teinture de strophantus. Tincture of Strophantus.

Gepulverte Strophantussamen werden in einen Percolator gebracht und hier mit Aether (möglichst alkoholfreiem) so lange erschöpft, bis der abtropfende Aether nach dem Verdunsten auf Filtrirpapier keinen Fettfleck zurücklässt. Hierauf wird das Pulver aus dem Percolator herausgenommen und bis zur vollkommenen Verdunstung des Aethers auf Filterpapier ausgebreitet liegen gelassen, dann mit Alkohol befeuchtet, abermals in den Percolator eingepackt und nach 48stündiger Maceration mit der vorgeschriebenen Menge concentrirtem Alkohol percolirt.

Die officinelle Strophantustinctur stellt eine licht weingelbe Flüssigkeit dar, welche stark bitter schmeckt, jedoch nicht nach Aether riechen darf. Ihr specifisches Gewicht beträgt 0·8340, der Trockenrückstand 0·71 Procent. Der Gehalt an Stro-

phantin dürfte nach den bis jetzt veröffentlichten Untersuchungen der Samen 0·03—0·05 Procent betragen. Eine entsprechende Methode zur Bestimmung des Strophantins ist bis jetzt nicht bekannt.

Versetzt man 1 Volumen der officinellen Strophantustinctur mit 1/2—2 Volumen Aether, so trübt sich die Flüssigkeit in Folge Ausscheidung von Strophantin.

Dampft man ferner einige Tropfen Tinctur mit 1—2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf einem Porzellanschälchen ein, so entsteht eine charakteristische grüne oder blaugrüne Färbung, die gleichfalls durch die Gegenwart von Strophantin bedingt ist.

Tinctura Strychni. Brechnusstinctur. Teinture de noix vomique. Tincture of Nux Vomica.

Gelbe, stark bitter schmeckende Tinctur, welche ein specifisches Gewicht von 0·8952 besitzt und 1·24 Procent Trockenrückstand gibt.

Werden mehrere Tropfen Tinctur unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade eingedampft, so entsteht eine violette Färbung. (Identitätsreaction, auf der Gegenwart von Loganin beruhend.)

Der Gesammtalkaloidgehalt beträgt 0·2—0·25 Procent. Die Ermittlung desselben geschieht in der bei T. Aconiti angegebenen Weise.

Die Trennung von Strychnin und Brucin kann in der gleichen Art, wie beim Extr. Strychni angegeben wurde, vorgenommen werden.

Die Pharm. Brit. und U. S. stellen Strychnostincturen dar, welche einen bestimmten Gehalt an wirksamer Substanz enthalten. Erstere lässt ihr 15 Procent Gesammtalkaloide enthaltendes Strychnosextract in soviel verdünntem Alkohol lösen, dass 1 Fluid-Unze der fertigen Tinctur 1 Gramm der Alkaloide enthält (ungefähr 0·2 Procent). Die amerikanische Pharmacopoe hingegen verlangt, dass ihre Tinctur 2 Procent Trockenrückstand enthält. Letztere Forderung garantirt noch immer nicht eine Tinctur von gleichem Alkaloidgehalte.

Tabelle

über das specifische Gewicht, den Trockenrückstand und den Gehalt an wirksamer Substanz der officinellen Tincturen.

Name	Specifisches Gewicht bei 15° C.	Trocken-rückstand bei 100° C.	Gehalt an wirksamer Substanz	Name	Specifisches Gewicht bei 15° C.	Trocken-rückstand bei 100° C.	Gehalt an wirksamer Substanz
		Procent				Procent	
T. Absinthii comp.	0 9028	3·20	—	T. Gallarum	0·9452	11·38	—
T. Aconiti rad.	0·9033	2·09	0·03—0·07 Aconitin	T. Guajaci	0·8849	15·25	—
T. Amara	0·9955	2·97	—	T. Ipecacuanhae	0·9033	2·15	0·17 Emetin
T. Arnicae	0·9017	2·87	—	T. Jodi	0·8730	—	6 25 Jod
T. Aurantii c.	0·9088	6·58	—	T. Lobeliae	0·9027	1·82	0 02 Lobelin
T. Belladonnae fol.	0·9007	2·16	0·05—0·06 Atropin	T. Malat. ferri	1·0427	13·37	0·9—1·3 Fe
T. Benzoes	0·8807	16·06	—	T. Myrhae	0·8569	7·31	—
T. Calami	0·9052	3·71	—	T. Opii croc.	0·9942	5·50	0·95—1·30 Morphin
T. Cantharidum	0·8394	1·96	0·04—0·05 Cantharidin	T. Opii simpl.	0·9767	6·02	0·95—1·30 Morphin
T. Cascarillae	0·8997	1·57	—	T. Ratanhae	0·9100	3·92	—
T. Castorei	0·9397	15·33	—	T. Rhei aquos.	1·0137	2·04	—
T. Catechu	0·9327	9·94	—	T. Rhei vin. Darelli	1·1427	37·96	—
T. Chamomillae	0·9164	3·30	—	T. Spilanthis comp.	0·8350	2·01	—
T. Chinae comp.	0·9427	5·64	0·2—0·3 ätherlösl. China-alkaloid	T. Strophanti	0·8340	0·71	0·03—0·05 Strophantin
T. Cinnamomi	0·8989	1·13	—	T. Strychni	0·8952	1·24	0·20—0.25 Strychnin u. Brucin
T. Colchici s.	0·9012	1·85	0 06 Colchicin	T. Valerianae	0·9030	2·29	—
T. Digitalis	0·9067	3·25	?	T. Vanillae	0·8544	2·74	—

Die in vorstehender Tabelle angeführten Zahlen wurden an Tincturen ermittelt, welche in möglichst sorgfältigster Weise nach den Vorschriften der Pharmacopoe mit genau 70- und 90 Volum-procentigem Alkohol dargestellt wurden. Die Ermittlung des specifischen Gewichtes geschah mittelst Piknometer bei 15° C. Leider gestattete es die Kürze der Zeit nicht, die Versuche an verschiedenen Proben der einzelnen Tincturen zu wiederholen, so dass obige Zahlen den Werth von Grenzzahlen nicht beanspruchen können.

Unguenta. Salben. Onguents; Pommades. Ointments.

Zu der von der Pharmacopoe gegebenen allgemeinen Vorschrift für die Bereitung der Salben ist nicht viel hinzuzufügen. Das Schmelzen der Fettkörper wird am zweckmässigsten im Wasserbade vorgenommen, wodurch ein Ueberhitzen in leichtester Art vermieden wird. Auch die in einzelnen Fällen nothwendige Digestion der Salbenmasse mit Kräutern oder Pflanzenpulvern wird am zweckmässigsten im Dampfbade vorgenommen. Dass die einzelnen, zur Herstellung einer Salbe nothwendigen Ingredienzien von vollkommen tadelloser Beschaffenheit, und den Anforderungen der Pharmacopoe genau entsprechen müssen, ist selbstverständlich.

Das Ausrühren oder Kaltrühren geschieht bei jenen Salben, welche kein Pulver beigemengt enthalten (wie Ung. aromat., Ung. Juniperi etc.), einfach in der Weise, dass man die warme Salbenmasse direct in das gereinigte Vorrathsgefäss colirt und daselbst mittelst eines Spatels von Zeit zu Zeit so lange rührt, bis die Salbe ganz gleichmässig und dem vollkommenen Erstarren sehr nahe ist.

Salben, welche Pulver oder Lösungen beigemengt enthalten, müssen in entsprechenden Reibschalen ausgerührt werden.

Die Prüfung der Salben wird sich in erster Linie auf ihr Aeusseres zu beziehen haben, und wird vorzüglich darauf Rücksicht zu nehmen sein, dass die Salben von vollkommen gleichmässiger Beschaffenheit und nicht griesig oder bröcklig sind, ferner dürfen dieselben nicht ranzig sein und keine Schimmelbildung erkennen lassen. Es wird jedoch in einzelnen wichtigeren Fällen auch möglich sein, durch Heranziehung der bei der Untersuchung der Fette jetzt allgemein geübten quantitativen Reactionen, sowohl die richtige Zusammensetzung der Salbenmasse zu controliren, als auch den Gehalt an wirksamer Substanz quantitativ festzustellen,

Was letztere Untersuchungen betrifft, so kann zur allgemeinen Richtschnur gelten, dass man in Fällen, wo es sich um die quantitative Ermittlung von in Wasser löslichen Substanzen, wie Jodkalium, Sublimat etc., handelt, man eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Salbe nach entsprechendem Wasserzusatz in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade schmilzt, das Gemenge mittelst Glasstab hinreichend mischt und hierauf erkalten lässt. Die wässerige Flüssigkeit wird hierauf gesammelt, der zurückbleibende Fettkuchen nochmals mit Wasser ein- bis zweimal umgeschmolzen und schliesslich in den vereinigten wässerigen Lösungen der betreffende Körper nach den Regeln der quantitativen Analyse bestimmt. Bei Prüfung auf Metalle oder Metalloxyde wird das Umschmelzen der Salbe unter Zusatz von verdünnter Salpetersäure vorgenommen.

In einzelnen Fällen ist es auch möglich, die Ausscheidung des betreffenden Körpers (beispielsweise Quecksilbers) durch einfache Verseifung mit alkoholischer Kalilauge zu bewerkstelligen.

Unguentum Diachylon. Diachylonsalbe. Onguent-Diachylon. Diáchylon Ointment.

Die frühere Vorschrift zur Bereitung dieser Salbe ist auch jetzt beibehalten worden, obzwar das darnach bereitete Präparat an gleichmässiger Consistenz und Homogenität zu wünschen übrig lässt. Zudem ist die jedesmalige Herstellung von frischem Diachylonpflaster ad hoc nicht minder umständlich, als wenn man die ganze Salbe direct aus Oel und Bleiglätte kocht. Nach der ursprünglichen Vorschrift

Hebra's soll 1 Theil Bleiglätte mit 4 Theilen Olivenöl unter Wasserzusatz zu einer gleichmässigen Salbe verkocht werden. Doch auch nach dieser Vorschrift erhält man nicht immer ein Product, welches in Bezug auf die Consistenz stets allen Ansprüchen vollkommen entspricht.

Hingegen liefert folgende Vorschrift eine in jeder Hinsicht vollkommen entsprechende Salbe.

1 Theil Bleiglätte wird mit 2 Theilen Schweinefett und 2 Theilen Olivenöl in bekannter Weise, unter entsprechendem Wasserzusatz, bis zur vollkommenen Verseifung der Bleiglätte und Verdunstung des Wassers gekocht, hierauf die Salbe colirt, nach dem Abkühlen durch gelindes Rühren zu einer gleichmässigen, nahezu weissen Salbe ausgerührt und schliesslich mit der vorgeschriebenen Menge Lavendelöl versetzt. Die Diachylonsalbe ist nur eine beschränkte Zeit haltbar, und ist es deshalb empfehlenswerth, den Vorrath auf das nothwendigste Quantum zu beschränken.

Neben der österreichischen Pharmacopoe ist die Diachylonsalbe noch in den Pharm. Fenn., Germ., Helv., Hung., Russ. und U. S. officinell; hievon enthält blos die Helvetica die ursprüngliche Hebra'sche Vorschrift, während alle anderen Pharmacopoeen die Salbe durch Zusammenschmelzen von Bleipflaster mit Oel darstellen lassen.

Unguentum emolliens. Erweichende Salbe. Crême céleste. Cold Cream.

Die Vorschriften zur Herstellung dieser Salbe weichen bei den verschiedenen Pharmacopoeen nur unwesentlich von einander ab. Sämmtliche Pharmacopoeen verwenden Mandelöl, blos die russische Pharmacopoe lässt Olivenöl verwenden. Der Zusatz von Rosenwasser ist bei den meisten Pharmacopoeen etwas grösser als bei der Austr. Die Pharm. Belgic. und Gall. setzen nebstdem Benzoëtinctur hinzu.

Um festzustellen, dass zur Herstellung der Salbe Mandelöl verwendet wurde, bringt man einige Gramme derselben in eine Eprouvette, schmilzt durch gelindes Erwärmen, versetzt mit 5 Cubikcentimeter einer Mischung von gleichen Volumtheilen rauchender Salpetersäure und Wasser, und schüttelt das Gemenge kräftig um. Nach mehrstündigem Stehen ist bei Verwendung von reinem Mandelöl die sich am Boden der Eprouvette abscheidende Säureschichte farblos, während bei Verwendung von anderen Oelen eine Gelbfärbung der Säureschichte eintritt. Unterzieht man die Salbe der bei der Untersuchung der Fette üblichen Verseifung, so gibt das officinelle Präparat die Säurezahl 3—4, die Verseifungszahl 135—137.

Unguentum Hydrargyri. Quecksilbersalbe. Pommade mercurielle. Mercurial Ointment.

Die Bereitungsvorschrift hat durch den Zusatz von Lanolin eine Aenderung erfahren, welcher sowohl eine leichtere Resorption der Salbe durch die Haut, als auch eine raschere und vollkommene Vertheilung des Quecksilbers in der Salbenmasse zur Folge hat.

Bei der Darstellung, namentlich grösserer Mengen, ist es empfehlenswerth, das Quecksilber blos mit der Hälfte des vorgeschriebenen Lanolins zu verreiben und den Rest des letzteren erst nachträglich hinzuzusetzen.

Die Verreibung des Quecksilbers mittelst Lanolin geht äusserst rasch vor sich; dieselbe ist so lange fortzusetzen, bis eine, auf ein glattes Papier ganz dünn ausgebreitete Probe mit einer schwachen Lupe keine Quecksilberkügelchen mehr erkennen lässt. Die Pharmacopoe schreibt zwar eine Prüfung mit bewaffnetem Auge nicht ausdrücklich vor, dieselbe wird dennoch zweckmässig in solcher Art vorgenommen.

Bei der Prüfung der Salbe auf ihren Quecksilbergehalt, sowie auf die vorschriftsmässige Zusammensetzung des Fettkörpers, verfährt man, wie folgt: In ein genau tarirtes Becherglas oder weithalsiges Kölbchen wiegt man 3 Gramme Quecksilber-

salbe, versetzt mit 25 Cubikcentimeter, zuvor genau titrirter, ungefähr halbnormaler, alkoholischer Kalilauge, und verseift durch viertelstündiges Kochen auf dem Wasserbade. Man setzt dann etwas Phenolphtaleïnlösung hinzu und titrirt mit Salzsäure zurück.

Man berechnet hierauf aus der Gesammtmenge des verbrauchten Kaliumhydroxyds, die zur Verseifung von 1 Gramm Salbe erforderliche Menge KOH und wird diese Zahl bei einer vorschriftsmässig bereiteten Salbe 77—83 mg KOH betragen. Hat man so die richtige Zusammensetzung des Festkörpers ermittelt, so setzt man zu der Seifenlösung noch etwas alkoholische Kalilauge hinzu, lässt das Quecksilber in der Wärme vollkommen absetzen, giesst dann die überstehende Flüssigkeit vorsichtig, möglichst vollkommen ab, wäscht den Rückstand mehrmals mit warmem Alkohol, schliesslich mit Aether nach, trocknet das zurückgebliebene reine Quecksilber bei möglichst niedriger Temperatur und wiegt. Die Quecksilbermenge muss 1 Gramm betragen, eine Probe desselben muss in der Hitze ohne Rückstand verflüchtigen.

Der Gehalt der Salbe an metallischem Quecksilber ist bei den einzelnen Pharmacopoeen ein verschiedener, er beträgt in Uebereinstimmung mit der Pharm. Austr. bei der Fenn., Germ., Graec., Hung., Rom. und Russ. 33·3 Procent, bei der Belgic., Gall., Hisp. und U. S. 50 Procent, bei der Brit. 48·4 Procent, Helv. 30 Procent, Neerl. 22·2 Procent und bei der Dan., Norv. und Suec. 20 Procent.

Unguentum simplex. Einfache Salbe. Onguent simple. Simple Ointment.

Wird nach den meisten Pharmacopoeen aus Wachs und Schweinefett durch Zusammenschmelzen und nachträgliches Kaltrühren dargestellt; blos die Pharm. Brit. lässt die Salbe aus Wachs, Mandelöl und Benzoëfett bereiten.

Die Prüfung, ob zur Darstellung der Salbe statt Wachs Ceresin oder Japanwachs verwendet wurde, gestaltet sich sehr einfach und wird gleichfalls zuverlässig mittelst der Verseifungsprobe durchgeführt. Eine vorschriftsmässig bereitete Salbe gibt die Säurezahl 4—5, die Verseifungszahl 173—177. Würde beispielsweise statt Wachs Ceresin verwendet, so ist die Säurezahl einer solchen Salbe 0—1, die Verseifungszahl 155—157. Bei Verwendung von Japanwachs ist die Säurezahl der Salbe = 4, die Verseifungszahl 200.

B) Chemische Präparate.



Säuren und Säuren bildende Elemente.

A) Säuren.

Acidum aceticum. Essigsäure. Methylcarbonsäure. Moleculargewicht 60.



$C_2H_4O_2 = H_3CCOOH$.

Acidum aceticum concentratum. Acidum aceticum dilutum.

Die Essigsäure ist nach den Vorschriften der Pharmacopoe in verschiedenen Concentrationsgraden in den Apotheken vorräthig zu halten, und zwar als concentrirte Säure, mit einem dem Essigsäurehydrate nahe kommenden Gehalte, als verdünnte Essigsäure und als Essig.

Darstellung des Essigsäurehydrats.

Die concentrirte Essigsäure von den physikalischen Eigenschaften, welche die Pharmacopoe verlangt, entspricht dem in früherer Zeit unter der Bezeichnung Acetum glaciale, Eisessig, aus dem essigsauren Kupfer durch trockene Destillation, oder aus essigsaurem Blei durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, oder mit saurem Kaliumsulfat gewonnenem Präparate, das seiner Zusammensetzung nach aus Essigsäurehydrat mit einer geringen Beimengung von Wasser und Zersetzungsproducten der Essigsäure besteht. Gegenwärtig wird dieselbe aus entwässertem essigsaurem Natrium durch Zerlegung mit Schwefelsäure und Destillation des Gemisches dargestellt.

Das krystallisirte essigsaure Natrium enthält drei Molecüle Krystallwasser $H_3CCOONa + 3H_2O$. Diese werden durch Erhitzen des Salzes in einem flachen, am besten eisernen Gefässe, unter beständigem Umrühren mit einem Spatel entfernt. Anfänglich schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, wirft Blasen auf, die bersten und Verspritzen der Masse veranlassen, was durch fleissiges Umrühren verhindert werden soll. Im Verhältnisse, als das Salz trockener wird, ballt es sich zusammen, durch Zerdrücken der Klümpchen entsteht ein weisses fettglänzendes Pulver, das bei zunehmender Hitze (300°) neuerdings erweicht, klümperig wird, endlich schmilzt (feuriger Fluss); um ein vollkommen wasserfreies Salz zu erhalten, muss es bis zu diesem Punkte erhitzt werden. Das wasserfreie Salz dehnt sich beim Erkalten bedeutend aus, man rührt die geschmolzene Masse auch nach dem Entfernen vom Feuer fleissig um, damit man sich die Mühe des Pulverns vermindere. Liesse man die geschmolzene Masse ruhig stehen, so bildet sich an der Oberfläche eine starre Schichte, die von der unterhalb befindlichen flüssigen Masse in Folge der Ausdehnung durchbrochen wird. Das in Pulver verwandelte Salz ist noch warm in eine erwärmte und ausgetrocknete tubulirte Retorte einzutragen, um das Anziehen von Feuchtigkeit zu verhindern.

Die Retorte wird derart in ein Sand- oder Asbestbad gestellt, dass sich eine etwa 2 Centimeter hohe Schichte unter dem Boden befindet, und dass auch der grösste Theil derselben vom Sande bedeckt wird. Ist die Retorte, sei es mittelst eines gut anschliessenden Vorstosses oder mittelst eines Kühlapparates (vgl. pag. 29) entsprechend mit der Vorlage verbunden, so wird durch eine längere Trichterröhre, die in den Tubus der Retorte eingefügt ist, concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Es findet hiebei in Folge der sogleich eintretenden Gegenwirkung von Säure und Salz eine bedeutende Wärmeentwicklung und Bildung dichter essigsaurer Dämpfe statt. Um diese zu mässigen, ist es angezeigt, die Säure in dünnem Strahle einfliessen zu lassen, und damit die Salzmasse gleichmässiger mit der Säure in Berührung komme, gibt man der am unteren Ende verengten Trichterröhre eine schwache winklichte Krümmung, damit durch Drehung der Trichterröhre um ihre Achse die abfliessende Säure stets auf noch unbenetzte Theile des Salzes gelange. Durch zu rasches Eingiessen der Säure wird die Standhältigkeit der Retorte gefährdet. Ist die Schwefelsäure zugesetzt, so wird die Eingussröhre entfernt, der Tubus der Retorte mit einem Glasstopfen dicht verschlossen und die Destillation bei mässigem Feuer eingeleitet. Die ersten Antheile des Destillates werden, da sie durch stets kleine Mengen von Wasser und von Salzsäure (wenn das essigsaure Natron Chlornatrium enthielt) verunreinigt sind, für sich gesammelt. Erweist sich das Destillat hievon frei, so wird die Vorlage gewechselt und die Destillation solange fortgesetzt, bis die Hauptmenge der theoretisch zu erwartenden Ausbeute erhalten worden ist.

Mengenverhältnisse.

Die Mengenverhältnisse, in welchen das essigsaure Natrium und die Schwefelsäure in Gegenwirkung treten, ergeben sich aus den betreffenden Moleculargewichten. Das Moleculargewicht des wasserhältigen Natriumacetats ist = 135·735, rund 136, des wasserfreien Salzes 81·855, rund 82. Das Moleculargewicht der Schwefelsäure ist 97·82, rund 98. Da die Essigsäure monohydrisch, die Schwefelsäure bihydrisch ist, so kann die Zersetzung des Natriumacetats entweder nach dem Reactionsschema $2\,C_2H_3NaO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,C_2H_4O_2$, oder nach $C_2H_3NaO_2 + H_2SO_4 = HNaSO_4 + C_2H_4O_2$ durchgeführt werden. Im ersteren Falle wären auf je 136 Gewichtstheile des krystallwasserhältigen oder 82 Gewichtstheile des wasserfreien Acetates 49 Gewichtstheile Schwefelsäure, im letzteren Falle die doppelte Menge derselben, oder, nach Procenten berechnet, für 100 Theile des wasserhältigen Acetates 36, beziehungsweise 72, für das trockene Salz 60, beziehungsweise 120 Gewichtstheile Schwefelsäure zu verwenden. In der Praxis wurden Verhältnisse von 10 Theilen wasserhältigen Salzes zu 4, 6, 7 und 8 Theilen Schwefelsäure gewählt.

Das mindest vortheilhafte Verhältniss ist 10 Salz und 4 Säure, weil zur vollständigen Durchdringung der trockenen voluminösen Salzmasse 1 Aequivalent (4 Theile) Schwefelsäure nicht ausreicht, der Reactionsprocess sich Anfangs derart gestaltet, dass nur die Hälfte des Acetats zerlegt, Natriumbisulfat und freie Essigsäure gebildet wird, die Hälfte des Acetats aber unzerlegt bleibt und erst bei höherer Temperatur durch das in der ersten Phase des Processes gebildete Bisulfat zersetzt wird, wobei secundäre Zersetzungen, deren Producte, schweflige Säure, brenzliche Stoffe etc., das Destillat verunreinigen, auftreten.

Wird dagegen das Verhältniss 10 : 7 gewählt, so sind nahe die Bedingungen erfüllt, unter welchen die Reaction derart verläuft, dass nur Natriumbisulfat und Essigsäurehydrat als Umsetzungsproducte auftreten, die Destillation bei mässigerer Temperatur zu Ende geführt werden kann, und eine günstigere Ausbeute an reinem Präparat gewonnen wird. Um jedoch die hiezu erforderliche höhere Concentration der Schwefelsäure herzustellen, ist es nöthig, die englische Schwefelsäure durch Mischung mit arsenfreiem Nordhäuseröl auf das specifische Gewicht 1·845 zu bringen, was gewöhnlich durch Mischen von etwa 70 Theilen englischer Schwefelsäure mit 30 Theilen Nordhäuseröl bewirkt wird.

Mehrseitig wird empfohlen, gleiche Theile trockenes Salz und englische Schwefelsäure zu verwenden, ein Verhältniss, das einem Aequivalent Acetat und 1·5 Aequivalent Säure entspricht, womit die Zerlegung des essigsauren Salzes, die unter sonst günstigen Umständen schon durch ein Aequivalent vollständig erfolgt, ohne Gefährdung der Reinheit des Productes gleichfalls bewirkt werden könne, wenn die Essigsäure nicht von dem höchsten Concentrationsgrade, sondern überhaupt nur im krystallisationsfähigen Zustande gefordert wird.

Die theoretische Ausbeute an Essigsäurehydrat beträgt 44 Procente vom verwendeten krystallisirten, essigsauren Natrium. Bei Benützung des Verhältnisses 10 Salz zu 4 Säure, pflegt man die Destillation zu unterbrechen, wenn 29 bis 30 Procente gewonnen sind. Wird das Verhältniss so gewählt, dass auf 1 Molecül Salz 1 Molecül (2 Aequivalente) Schwefelsäure einwirken, so kann man die Destillation fortsetzen, bis etwa 40 Procente, also nahe die theoretische Ausbeute, erhalten werden. Da die letzten Antheile der Essigsäure erst bei verstärktem Feuer übergehen, dabei aber eine kleine Abscheidung von Kohle eintreten kann, die ihrerseits reducirend auf die Schwefelsäure wirkt und Bildung von schwefliger Säure (aus der freien Schwefelsäure) und von Schwefelwasserstoff (aus dem Bisulfat) neben brenzlichen Stoffen veranlasst, so ist es räthlich, die letzten Antheile des Destillates für sich in einer gewechselten Vorlage zu sammeln. Ausbeute.

Eine Rectification des Destillates ist nur dann vorzunehmen, wenn durch die Untersuchung einer Probe desselben eine Verunreinigung mit Salzsäure, schwefliger Säure und etwa von empyreumatischen Stoffen nachgewiesen wird (vergleiche unten). Behufs Entfernung der Salzsäure müsste die Rectification über etwas völlig wasserfreiem, essigsaurem Natrium, behufs Entfernung der schwefligen Säure und brenzlichen Stoffe, unter Zusatz von gepulvertem, saurem chromsaurem Kalium durchgeführt werden. Die Mischung muss jedoch mehrere Stunden unter öfterem Schütteln stehen, bevor die Destillation begonnen werden darf. Die Rectification muss bei eingesetztem Thermometer eingeleitet und nur das zwischen 116° bis 117° Uebergehende für sich gesammelt werden. Rectification.

Um dem Eisessig etwa beigemengtes Wasser zu entziehen, ist die krystallisirte Säure bei einer Temperatur von etwa + 10° durch Abtropfenlassen des bei dieser Temperatur noch flüssigen Antheils zu befreien.

Das von Melsens empfohlene Verfahren, das auf der Eigenschaft der Essigsäure beruht, sich mit essigsaurem Kalium zu einer erst bei 148° schmelzenden, bei 200° aber wieder in ihre Bestandtheile zerfallenden krystallinischen Verbindung zu vereinigen, hat wegen der Schwierigkeiten die geeignete Destillationstemperatur genau einzuhalten, keine praktische Bedeutung erlangt. Andere Gewinnungsarten.

Dagegen gewinnt man reine Essigsäure auch dadurch, dass man durch wiederholte fractionirte Destillation möglichst concentrirte Essigsäure in einer Flasche bei einer Temperatur unter 0° auskrystallisiren und dann die Krystallmasse bei 0 bis + 4° vollständig abtropfen lässt.

Das Essigsäurehydrat ist eine farblose Flüssigkeit von stark saurem, an schweflige Säure erinnernden Geruch und eben solchem Geschmack. Bei niederen Temperaturen erstarrt sie zu einer weissen, aus rhombischen Tafeln bestehenden, eisartigen Masse (Eisessig), die ein specifisches Gewicht von 1·10 bei 8° hat, zwischen 16—17° (das reine Hydrat bei 16·7° C.) schmilzt. Die geschmolzene Masse bleibt in einer Flasche verschlossen, bis weit unter 16°, selbst noch unter 0° flüssig, erstarrt aber dann beim Oeffnen und Schütteln des Gefässes, ähnlich wie übersättigte Lösungen, besonders rasch beim Einwerfen eines Stückchens der festen Säure. Dieses Erstarrungsvermögen wird durch einen geringen Gehalt an Wasser nicht aufgehoben, aber der Erstarrungspunkt erniedrigt sich derart, dass bei einem Wassergehalte von 2 Procent derselbe auf 13°, bei 4 Procente auf 10° und bei 9 Procente auf 4° ungefähr sinkt. Der Siedepunkt des Eisessigs liegt bei 760 Millimeter Druck, nach Landolt bei 119°, nach anderen Angaben bei 117·8°. Einer Abweichung von 1 Millimeter vom Eigenschaften.

normalen Barometerstand, entspricht eine Siedepunktsdifferenz von 0·044°. Das specifische Gewicht der flüssigen Säure ist 1·06.

Die Dämpfe des Essigsäurehydrats lassen sich entzünden und brennen mit blauer Flamme. Dasselbe ist sehr hygroskopisch, zieht aus der Luft Wasser an, das sie auch vielen Salzlösungen unter Ausscheidung wasserfreier Salze entzieht. Beim Mischen von Eisessig mit Wasser tritt zuerst Volumenverminderung unter Erhöhung des specifischen Gewichtes, aber unter Temperaturerniedrigung ein, bei weiterem Zusatz von Wasser erfolgt Ausdehnung. Essigsäuren zwischen 75—80 Procent Gehalt, besitzen dasselbe specifische Gewicht, dagegen zeigt eine Säure, die 43 Procent Essigsäurehydrat und 57 Procent Wasser enthält, das specifische Gewicht des reinen Hydrats. Es bietet demnach das specifische Gewicht bei Essigsäuren, deren Gehalt 43 Procent und darüber ist, keinen sicheren Anhaltspunkt für die Ermittlung des Säuregehaltes.

Der Eisessig mischt sich auch mit Alkohol, Aether, vielen ätherischen Oelen in allen Verhältnissen.

Eine Essigsäure von 99 Procent löst Citronenöl in allen Verhältnissen. Der Anforderung, dass 10 Theile Essigsäure 1 Theil unverharztes Citronenöl lösen müssen, entspricht eine Säure von 95 Procent. Schwefelkohlenstoff ist in Eisessig bei 20° C. löslich und gibt eine klare Mischung; enthält der Eisessig auch nur eine geringe Menge Wasser, so erscheint dieselbe getrübt.

Der Eisessig ist auch ein Lösungsmittel für Anthracen und ähnliche Kohlenwasserstoffe, für Kampher, Harze, Schiessbaumwolle, Xyloidin und für viele Nitrokörper, in der Wärme auch für Schwefel und Phosphor. Auf die Haut gebracht, wirkt er blasenziehend, ätzend, besonders auf die Schleimhäute. Das Bindegewebe und die Hornsubstanzen quellen an und werden durchsichtig, die Eiweisskörper gelöst.

Zersetzungen. Die Essigsäure widersteht den meisten Oxydationsmitteln. Verdünnte, wie concentrirte Lösungen von Chromsäure, sind ohne Einwirkung auf dieselbe. Concentrirte Essigsäure wird durch Kaliumpermanganatlösung zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, mit der zweifachen Menge Wasser verdünnter Eisessig dagegen behält die durch das Permanganat bewirkte Färbung längere Zeit.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf die Essigsäure ein, beim Erhitzen findet unter Bräunung und Bildung von schwefliger Säure und Kohlensäure eine tiefer greifende Zersetzung statt. Schwefelsäureanhydrid bildet Sulfoessigsäure HO_3SCH_2COOH.

Die Essigsäure gehört zu den der Einwirkung der Hitze best widerstehenden, organischen Verbindungen. Ihr Dampf kann ohne Zersetzung bis 350° erhitzt werden, und selbst durch glühende Röhren geleitet, bleibt der grössere Theil derselben unzersetzt.

Reactionen. Im freien Zustande gibt sich die Essigsäure schon durch den Geruch zu erkennen, an Basen gebunden tritt derselbe nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure auf, fügt man etwas Alkohol zu, so geht er in den des Essigäthers über. Die Lösungen essigsaurer Salze ertheilen Eisenchloridlösungen eine tiefrothe Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure, ebenso beim Kochen, wobei basisch essigsaures Eisenoxyd gefällt wird, verschwindet. Zum Nachweise der Essigsäure besonders charakteristisch ist die sogenannte Kakodylreaction. Diese wird ausgeführt, indem man die Essigsäureprobe mit kohlensaurem Kalium neutralisirt zur Trockene eindampft, den Rückstand mit etwas arseniger Säure innig mengt und dann in einer Proberöhre erhitzt; es entwickelt sich ein höchst unangenehmer, penetranter, knoblauchartiger Geruch in Folge Bildung von Dimethylarsinoxyd.

Salze. Die Salze der Essigsäure sind grösstentheils krystallinisch, lösen sich zumeist leicht (am schwersten das Silbersalz) in Wasser und erleiden in dieser Lösung eine theilweise Dissociation, so dass sie beim Verdunsten, leichter beim Kochen, etwas Essigsäure verlieren; dies ist besonders der Fall bei den Salzen mit schwächeren Basen, wie Thonerde, Eisenoxyd; macht sich aber auch bei Ammonium und Bleisalzen stärker bemerkbar. Von den ameisensauren Salzen unterscheiden sich die Acetate

nebst ihrem Verhalten zu Schwefelsäure und ihrer grösseren Löslichkeit, insbesondere durch die Nichtreducirbarkeit der Silber- und Quecksilbersalze.

Die gute Beschaffenheit des Eisessigs ergibt sich neben der vollkommenen Farblosigkeit und Flüchtigkeit noch an folgenden Merkmalen:

Prüfung auf die vorschriftsmässige Beschaffenheit.

Er muss nach der Forderung der Pharmacopoe mindestens 96 Procente Essigsäurehydrat enthalten. Aufschluss hierüber gibt, weniger expedit und befriedigend, die etwaige Ermittlung des Schmelz- und Siedepunktes, welchen die Pharmacopoe für das reine Hydrat fixirt, als die acidimetrische Probe, die gleichfalls die Pharmacopoe vorschreibt und deren Ausführung bei dem nachfolgenden Artikel Acidum aceticum dilutum besprochen wird.

Es darf mit der dreifachen Menge Wasser verdünnter Eisessig auf Kaliumpermanganat innerhalb 10 Minuten nicht reducirend wirken; die reducirende Wirkung kann durch verschiedene Beimengungen, schweflige Säure, aldehydartige Körper, Furfurol u. dgl. empyreumatische Stoffe, bewirkt sein. Damit diese Probe einen Aufschluss gebe, ist es von besonderer Wichtigkeit, die Menge des Reagens mit jener der Probe in ein rationelles Verhältniss zu setzen. Die ausserordentlich tingirende Kraft des Kaliumpermanganats hat zur Folge, dass auch schon ein geringer Ueberschuss dieses Oxydationsmittels ausreicht, eine wirklich stattgefundene Oxydation zu decken. Die deutsche Pharmacopoe schreibt vor, 5 Cubikcentimeter Essigsäure mit 15 Cubikcentimeter Wasser zu verdünnen und dieser Mischung 1 Cubikcentimeter Kaliumpermanganat (1 : 1000) zuzusetzen. Die österreichische Pharmacopoe mischt 1 Cubikcentimeter Essigsäure mit 15 Cubikcentimeter Wasser und 1 Cubikcentimeter Permanganatlösung von gleichem Gehalt an übermangansaurem Kalium, stellt also weit geringere Anforderungen, denn sie lässt in einem Cubikcentimeter Beimengungen zu, die erst in 5 Cubikcentimetern des deutschen Präparates nachzuweisen sind.

Die Permanganatprobe ist eine collective auf reducirende Substanzen überhaupt. Eine specielle Probe auf die häufigst vorkommende Verunreinigung mit schwefliger Säure wird derart ausgeführt, dass man mit dem 10—20fachen Volum Wasser verdünnten Eisessig mit Chlorbarium versetzt, eine allfällig entstandene Ausscheidung von schwefelsaurem Barium abfiltrirt und dem Filtrate etwas Chlorwasser zufügt. Entsteht eine neuerliche Trübung, so kann diese nur durch die schweflige Säure verursacht worden sein, die durch die Einwirkung des Chlors zu Schwefelsäure oxydirt wurde. Uebrigens darf schon aus dem Vorhandensein von Schwefelsäure auf die Verunreinigung mit schwefliger Säure geschlossen werden, da letztere im Eisessig schon nach kurzer Zeit zu Schwefelsäure oxydirt wird.

Die empyreumatischen Beimengungen geben sich nach der Neutralisation der Säure mit Alkali an dem Geruche und wohl auch an dem Geschmacke zu erkennen.

Die Verunreinigung mit Salzsäure wird an dem weissen Niederschlag nachgewiesen, den salpetersaure Silberlösung in der mit viel Wasser verdünnten Säure erzeugt.

Bei Anwendung arsenhältiger Schwefelsäure kann auch arsenige Säure in's Präparat gelangen, weshalb die Prüfung mit Schwefelwasserstoff nicht unterbleiben darf. Eine Probe der Essigsäure, mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt, muss selbst nach dem Erwärmen klar bleiben. Eine gelbliche Färbung oder Fällung würde auf Arsen deuten. Eine weisse milchige Trübung wäre durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs mit schwefliger Säure veranlasst, eine sonstige gefärbte Ausscheidung würde auf Metallverbindungen hinweisen, träte diese erst nach Zusatz von Ammoniak auf, so ist sie durch Eisen verursacht.

Derart verunreinigte Präparate müssen vom officinellen Gebrauche ausgeschlossen werden, lassen sich übrigens durch Rectification der Säure rein gewinnen.

Substitutionsproducte.

Von den Substitutionsproducten der Essigsäure sind zu erwähnen die Halogensubstitutionsproducte, darunter die drei chlorirten Essigsäuren: Mono-,

Di- und Trichloressigsäure, welche bei geeigneter Einwirkung von Chlor auf diese Säure dadurch entstehen, dass die Wasserstoffatome des Methyls unter Elimination von Chlorwasserstoff Atom für Atom durch Chlor ersetzt werden. Diese gechlorten Essigsäuren sind als Aetzmittel gegen Warzen, Hühneraugen, Teleangiëktasien, ferner gegen Condylome. Papillome etc. empfohlen worden.

Das Acetamid H_3CCONH_2 entsteht beim Einleiten von trockenem Ammoniak in Eisessig und Destillation, wobei das über 190° Uebergehende fast reines Acetamid ist. Es bildet farblose Nadeln von Mäuseexcrementen ähnlichem Geruche, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether fast unlöslich sind. Im Organismus eingeführt, wird das Acetamid im Harne wieder unverändert ausgeschieden, bei Gegenwart freier Säuren oder Basen, wird es in Essigsäure und Ammoniak zerlegt. Eine arzneiliche Verwendung hat das Acetamid bisher nicht gefunden, wohl aber das Phenylacetamid, welches unter der Bezeichnung Antifebrin auch in die Pharmacopoe aufgenommen wurde. (Vergl. diesen Artikel.)

Die Amidoessigsäure $H_2(NH_2)$ C COOH, Glykokoll, Leimsüss, entsteht synthetisch aus der Monochloressigsäure, in welcher das Chloratom durch die Amidogruppe NH_2 ersetzt wird, beim Erhitzen dieser Säure mit kohlensaurem Ammonium; sie beansprucht ein physiologisches Interesse, da sie mit zahlreichen Ausscheidungsproducten und Gewebsbestandtheilen des Thierkörpers in engen Beziehungen steht. Sie fungirt als Säure und auch als Base und bildet mit Metallchloriden und Nitraten Doppelsalze.

Das Acetylchlorür H_3CCOCl und das Essigsäureanhydrid H_3 C CO O CO CH_3 sind durch ihr chemisches Verhalten beachtenswerth. Ersteres entsteht bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid auf Essigsäurehydrat; letzteres entsteht aus essigsauren Salzen, bei Einwirkung von Acetylchlorür, wobei sich Chlormetall bildet, während die organischen Reactionsreste sich zu Essigsäureanhydrid verknüpfen.

Acidum aceticum dilutum. Verdünnte Essigsäure.

Die verdünnte Essigsäure des Handels enthält 35—50 Procent Essigsäurehydrat und wird nahezu auschliesslich aus dem Holzessig gewonnen; häufig verräth der empyreumatische Geruch derselben diese Provenienz. Zur Darstellung unterwirft man das aus dem Holzessig bereitete Natrium- oder Calciumacetat in gusseiserner, mit kupferner Kühlschlange versehener Destillirblase mit Schwefelsäure oder bei Calciumacetat mit Salzsäure der Destillation.

Darstellung: a) aus Calciumacetat.

Bei Verwendung von Calciumacetat nimmt man auf 10 Theile rohen, essigsauren Kalk 9 Theile Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·16. Die zur Zerlegung des Rohsalzes nöthige Menge Salzsäure soll durch einen Vorversuch ermittelt werden, damit kein Ueberschuss derselben verwendet werde, wodurch das Destillat verunreinigt wird; gibt bei der Destillation eine Probe des anfänglich erhaltenen Destillates mit salpetersaurem Silber eine nur schwache Trübung, so kann man das Verhältniss als richtig genommen ansehen. Das specifische Gewicht des Destillates schwankt zwischen 1·058—1·061, der Procentgehalt an Säurehydrat zwischen 47—50 Procent. Wird eine schwächere Säure verlangt, so ist es vortheilhafter, dem Destillationsgemische Wasser zuzusetzen, weil sich eine schwächere Säure vom gebildeten Chlorcalcium, das mit essigsaurem Calcium eine Doppelverbindung bildet, leichter trennen lässt.

b) aus Natriumacetat.

Aus dem krystallinischen, essigsauren Natrium wird wässerige Essigsäure bei Anwendung eines chlorfreien Präparates durch Destillation gewonnen, indem man 10 Theilen Salz 6 Theile concentrirte Schwefelsäure zusetzt. Die Destillation wird zweckmässiger aus einem Kolben, als aus einer mit Vorstoss versehenen Retorte, vorgenommen, weil bei letzterer eine Verunreinigung des Destillates leicht eintreten kann, indem die anfänglich ganz flüssige Masse im Laufe der Destillation wasser-

freies, schwefelsaures Natrium ausscheidet, wodurch ein Stossen des Retorteninhaltes stattfindet. Verzichtet man auf die Darstellung einer concentrirteren Säure, so ist es zweckmässig, auf 10 Theile Acetat nur 4 Theile Schwefelsäure zu verwenden, dagegen letztere mit 2 Theilen Wasser zu verdünnen. Lässt man das Gemisch einige Zeit behufs voller Durchtränkung des Salzes stehen, und wird die Destillation bei ganz gelinder Hitze eingeleitet und das Erhitzen ganz allmälig gesteigert, so erhält man nahezu die theoretische Ausbeute an reinem, von brenzlichem Geruche und schwefliger Säure freiem Destillate.

Die Reinigung einer nicht ganz probehältigen Essigsäure pflegt man behufs Entfernung empyreumatischer Stoffe derart vorzunehmen, dass man dieselbe über frisch geglühte Holzkohle filtrirt; besser ist es, solche Säure einer Destillation zu unterziehen, indem man derselben etwa 1 Procent saures chromsaures Kalium und etwas essigsaures Natrium zusetzt. Der Destillation lässt man eine Digestion vorausgehen, damit die oxydirende Wirkung des Zusatzes stattgefunden hat, bevor die Destillation beginnt.

10 Gewichtstheile Natriumacetat liefern 4·4 Gewichtstheile Essigsäurehydrat, welche in's gesammte Destillat übergehen und durch zugesetztes Wasser auf 21·6 Gewichtstheile einer verdünnten Säure gebracht werden können, die, wie die Pharmacopoe verlangt, 20·4 Procente Essigsäurehydrat enthält. Die wirkliche Ausbeute steht dieser theoretischen wenig nach.

Prüfung.

Die verdünnte Essigsäure soll nach den Vorschriften der Pharmacopoe sich gegen die Reagentien wie die concentrirte verhalten, demnach denselben Reinheitsgrad besitzen. Da dieses Präparat nur 20·4 Procent Essigsäurehydrat enthält, so ist bei der Prüfung auf empyreumatische Stoffe und auf schweflige Säure eine Verdünnung mit Wasser nicht erforderlich, ebenso auch bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoff überflüssig, dagegen ist eine solche bei den Reactionen mit salpetersaurem Baryum und mit salpetersaurem Silber nöthig, eine solche aber im Verhältnisse 1 : 3 ausreichend. In Rücksicht der fabriksmässigen Darstellungsmethoden und der dabei in Anwendung kommenden Apparate ist auf den Metallgehalt der Essigsäure besonders zu achten. Derselbe gibt sich collectiv durch eine Verdampfungsprobe kund, wobei die Metallsalze als Rückstand bleiben, überdies beim Zusatz von Schwefelwasserstoff, durch welchen Zinn, Blei, Kupfer und Zink, sowie auch arsenige Säure direct, Eisen nach dem Uebersättigen mit Ammoniak gefällt werden.

Gehaltsbestimmung

Eine wesentliche Controle für die Reinheit der Essigsäure gibt auch die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Gehaltsbestimmung. Diese ist sowohl bei der concentrirten als auch bei der verdünnten Essigsäure auf titrimetrischem Wege vorzunehmen.

a) der concentrirten Essigsäure.

Für erstere schreibt die Pharmacopoe vor, dass 10 Cubikcentimeter derselben zu 500 Cubikcentimeter durch destillirtes Wasser zu verdünnen und 10 Cubikcentimeter dieser verdünnten Lösung mit der Zehntelnormal-Natronlösung zu prüfen sind. Es sollen mindestens 34 Cubikcentimeter der acidimetrischen Lösung verbraucht werden.

Demnach ist die der Prüfung zu unterziehende Menge zu messen, nicht zu wägen. Man könnte dagegen einwenden, dass man genauer wägt als misst, und dass doch wieder die abgemessene Menge nach dem specifischen Gewichte auf Gramme umgerechnet werden müsse, um das Ergebniss der titrimetrischen Analyse berechnen zu können. Indess ist das genaue Abwägen einer bestimmten Menge Flüssigkeit von den Eigenschaften des Eisessigs so umständlich und doch auch mit Fehlerquellen behaftet, dass dagegen die unvermeidlichen Abmessungsfehler und die einfache Umrechnung der abgemessenen Flüssigkeitsmenge auf's Gewicht in Kauf genommen werden dürfen.

Hat man sich nicht versichert, ob die Vollpipette, mittelst welcher man die Abmessung vornimmt, vollkommen mit dem Messgefässe und der Burette dem Volumen nach übereinstimmt, so empfiehlt es sich, die Abmessung der Probeflüssigkeit mit der Burette vorzunehmen, mit welcher man auch die Titreprobe ausführt.

Bei Umrechnung der abgemessenen Flüssigkeitsmenge in das entsprechende Gewicht hat man sich zu vergegenwärtigen, dass das specifische Gewicht nichts anderes als das Gewicht der Volumeinheit (des Centimeters, vergl. pag. 43) ist und dass man daher nur die Anzahl der abgemessenen Cubikcentimeter mit dem specifischen Gewichte zu multipliciren hat, um das absolute Gewicht der abgemessenen Flüssigkeitsmenge in Grammen zu erfahren. Das specifische Gewicht der concentrirten Essigsäure ist bei 15° C. = 1·060, somit berechnet sich das absolute Gewicht von 10 Cubikcentimetern derselben zu 10·600 Grammen. Nach Forderung der Pharmacopoe soll die concentrirte Essigsäure mindestens 96 Procente Essigsäurehydrat enthalten, somit müssen in 10·600 Grammen des Präparates mindestens (100 : 96 = 10·6 : x =) 10·176 Gramme Essigsäurehydrat enthalten und diese in den 500 Cubikcentimetern Flüssigkeit vertheilt sein, die durch Verdünnung der abgemessenen 10 Cubikcentimeter Säure erhalten wurden. 10 Cubikcentimeter der verdünnten Flüssigkeit enthalten also (500 : 10·176 = 10 : x =) 0·20352 Gramme Essigsäurehydrat, die 33·92 Cubikcentimeter der acidimetrischen Lösung neutralisiren. Da zum Zustandekommen der Endreaction ein kleiner Zuschuss erforderlich ist, so hat die Pharmacopoe die abgerundete Ziffer 34 Cubikcentimeter normirt.

Ausgeführt wird die Probe in folgender Art: Man lässt die genau abgemessenen 10 Cubikcentimeter der Flüssigkeit in ein Becherglas fliessen, setzt etwa 4 Tropfen Phenolphtaleïnlösung als Indicator zu und tröpfelt sodann aus einer genau bis zum Nullpunkte gefüllten Burette die Zehntelnormal-Natronlauge unter beständigem Umrühren zu, bis das farblose Gemisch eben eine bleibende Blassrosafärbung angenommen hat. Aus der verbrauchten Menge der Natronlösung lässt sich die Menge der in den 10 Cubikcentimetern Flüssigkeit enthaltenen Essigsäure leicht berechnen; da jedes Cubikcentimeter Natronlösung 0·006 Gramme Essigsäure anzeigt, so gibt das bei der Multiplication der Ziffer 6 mit der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Normallösung die Menge der Säure in Milligrammen. Waren also bei der Probe 34 Cubikcentimeter verbraucht worden, so sind 34 × 6 = 204 Milligramme Essigsäure damit angezeigt.

b) der verdünnten Essigsäure. Die Gehaltsermittlung der verdünnten Essigsäure wird in ganz gleicher Weise ausgeführt. Man bringt, um nach der Vorschrift der Pharmacopoe vorzugehen, 10 Cubikcentimeter derselben in ein für 100 Cubikcentimeter genau markirtes Kölbchen, füllt letzteres mit destillirtem Wasser bis zur Marke voll, indem man durch Schütteln die gleichförmige Mischung gefördert hat, misst hierauf von dieser verdünnten Lösung 10 Cubikcentimeter in ein Becherglas ab, fügt 4 Tropfen Phenolphtaleïnlösung und darauf die zehntelnormale Natronlösung zu, bis die Flüssigkeit eine blassrosarothe Färbung angenommen hat, notirt schliesslich die zur Herstellung der Neutralisation, welche sich eben durch den Uebergang der Flüssigkeit aus farblos in roth kundgibt, verbrauchte Menge der Normallösung.

Da, wie bereits erörtert, jedes Cubikcentimeter der zehntelnormalen acidimetrischen Lösung 6 Milligramme Essigsäurehydrat anzeigt, so hat man nur für jedes verbrauchte Cubikcentimeter diese Ziffer in Rechnung zu nehmen. Bei richtigem Gehalte des officinellen Präparates müssen bei der Probe bis zum Zustandekommen der Endreaction 35 Cubikcentimeter verbraucht worden sein. Denn diese zeigen 35 × 6 = 0·210 Gramme Essigsäurehydrat an, welche in den 10 Cubikcentimetern der Probeflüssigkeit enthalten sein müssen, wenn das Präparat den Anforderungen der Pharmacopoe genügt. Das specifische Gewicht desselben soll 1·029 sein und der Gehalt an Essigsäurehydrat 20·4 Procent entsprechen. Das absolute Gewicht von 10 Cubikcentimeter einer solchen verdünnten Säure beträgt 10·290 Gramme und diese enthalten 2·099 Gramme Essigsäurehydrat (100 : 20·4 = 10 290 : x). Da nach Vorschrift der Pharmacopoe eine zehnfach verdünnte Probe herzustellen und von dieser 10 Cubikcentimeter zu prüfen waren, so enthalten letztere 0·2099 Gramme Essigsäurehydrat, welche zur Neutralisation 34·986 Cubikcentimeter, rund 35 Cubikcentimeter der Zehntelnormal-Natronlösung erfordern (6 : 1 = 0·2099 : x). Die ganze zur Unter-

suchung verwendete Menge (10 Cubikcentimeter) des Präparates, von der nur der zehnte Theil der Titrirung unterzogen wurde, enthält sonach 2·099 Gramme Essigsäurehydrat entsprechend einem Gehalte von 20·4 Procent (10·290 : 2·099 = 100 : x = 20·4).

Berechnung der zur Verdünnung nöthigen Wassermenge.

Die käufliche Essigsäure ist in der Regel concentrirter als sie von der Pharmacopoe gefordert wird. Um aus derselben die officinelle Säure herzustellen, muss sie mit Wasser verdünnt werden, dessen Menge sich selbstverständlich nach dem Säuregehalte der Waare richten muss. Die besprochene acidimetrische Probe kann selbstverständlich auch zur Ermittlung des Gehaltes der käuflichen Säure benützt werden. Kennt man denselben, so berechnet sich die zur Verdünnung erforderliche Wassermenge nach der Formel $W = \frac{P \times M}{p} - M$, in welcher W die Wassermenge, P den Procentgehalt der concentrirten, p den Procentgehalt der herzustellenden verdünnten Säure und M die Gewichtsmenge bedeutet, welche von der concentrirten Säure, die verdünnt werden soll, genommen wird. Wären z. B. 500 Gramme Essigsäure, deren Gehalt an Hydrat 48 Procent beträgt, auf die officinelle Concentration 20·4 Procent zu bringen, so hätte man $W = \frac{500 \times 48}{20 \cdot 4} - 500 = 1176 - 500 = 676$ Grammen Wasser mit 500 Grammen der 48procentigen Säure zu mischen, um die officinelle Säure von 20·4 Procent zu erhalten.

Man kann diese Rechnung auch mittelst zweier Proportionen ausführen. In der ersten Proportion berechnet man die Menge Säurehydrat, die in dem zur Verdünnung bestimmten Quantum der Säure enthalten ist; in der zweiten wird berechnet, wie viel verdünnte Säure mit der nach der ersten Proportion berechneten Menge Hydrat erhalten wird. Es ist also für das obige Beispiel als erste Proportion zu setzen: 100 : 48 = 500 : x, wornach sich der Werth für x ergibt: 240 als Essigsäurehydrat, das in 500 Grammen der zu verdünnenden Säure enthalten ist. Als zweite Proportion ist zu setzen: 20·4 : 100 = 240 : x, und darnach geben 240 Gramme Essigsäurehydrat 1176·4 Gramme verdünnte Essigsäure vom Gehalte 20·4 Procent; es sind daher den 500 Grammen der concentrirten Säure (1176·4—500 = 676·4) 676·4 Gramme Wasser zuzusetzen, um die Säure vom verlangten Gehalte darzustellen.

Acetum. Essig.

Nach der ausdrücklichen Bestimmung der Pharmacopoe soll für den pharmaceutischen Gebrauch nur der aus Weingeist durch Oxydation gewonnene Essig verwendet werden, derselbe 6 Procent Essigsäurehydrat enthalten, nicht durch färbende Zusätze gefärbt sein und beim Verdampfen einen geringen Rückstand hinterlassen, der nach dem Glühen alkalische Reaction zeigt.

Die letzteren Forderungen weisen darauf hin, dass nur der aus Alkohol direct gewonnene, und nicht der aus weingeistigen Flüssigkeiten, Wein, Bier, Obst, Malz etc., dargestellte Essig zu arzneilichen Zwecken benützt werden soll. Diese Bestimmungen rechtfertigen sich dadurch, dass der Essig in den Apotheken kaum je in der Receptur, sondern fast ausschliesslich zur Herstellung einiger pharmaceutischer Präparate dient und dass in dieser Rücksicht der von allen Zusätzen freie Branntweinessig mit dem stets gleichen Gehalte an Essigsäure unbedingt den Vorzug verdient. Der Mangel anderer Bestandtheile, insbesondere die Abwesenheit von Schleim- und Extractivstoffen und von weinsauren Salzen, verleihen dem Branntweinessig einen höheren Grad von Haltbarkeit, er ist kein günstiger Boden für die Entwicklung der verschiedenen, die schleimige Gährung u. dgl. bedingenden Pilzsporen, die namentlich das rasche Abstehen des Malz- und Cideressigs, sowie des aus den Stärkewässern gewonnenen Essigs herbeiführen und auch das des Weinessigs verursachen.

Der Essig ist wesentlich nichts Anderes als verdünnte Essigsäure, der mehr oder weniger fremde, färbende oder eigenthümlich riechende und schmeckende Substanzen beigemengt sind, je nach den Flüssigkeiten, die zur Essigerzeugung benützt

werden. Zur Darstellung desselben verwendet man weingeisthältige Flüssigkeiten, deren Alkohol durch ein bestimmtes Ferment auf Kosten des Sauerstoffes der Luft zu Essigsäure oxydirt wird.

Vorgang der Essigbildung.

Dass die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure ein Oxydationsprocess ist, durch den 2 Atome Wasserstoff des Alkohols zu Wasser oxydirt und durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt werden ($H_3CCH_2OH + 2O = H_3CCOOH + H_2O$), ist durch den Versuch Döbereiner's, bei dem aus wässerigem Weingeist entwickelte Alkoholdämpfe mit Platinmohr in Berührung kommen, erwiesen worden. Diese im Kleinen ganz gut ausführbare Methode, durch Vermittlung des fein zertheilten Platins den Sauerstoff auf Alkohol zu übertragen, hat man bisher zur Essigerzeugung im Grossen noch nicht praktisch zu verwerthen vermocht. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, dass Alkohol, obschon er weder im concentrirten, noch im verdünnten Zustande durch die Luft oder durch reinen Sauerstoff direct zu Essigsäure verwandelt wird, auch ohne Mitwirkung von Platin sich unter bestimmten Bedingungen oxydirt; es muss nur dazu der Alkohol hinreichend mit Wasser verdünnt und die Temperatur zwischen 25—40° erhöht, genügend Sauerstoff vorhanden sein und die Einleitung und Durchführung des Essigbildungsprocesses durch die Gegenwart von Sauerstoff übertragenden Substanzen vermittelt werden. Als solcher Vermittler spielt die Essigsäure die wichtigste Rolle. Lässt man wässerigen Weingeist wiederholt über frisch ausgeglühte Kohle oder über Hobelspähne fliessen, so findet keine Essigbildung statt. Sobald aber die Kohle oder die Hobelspähne mit Essig durchfeuchtet sind, erfolgt die Oxydation des Alkohols sofort, es ist aber auch die Anwesenheit des Essigpilzes im Essigständer nachweisbar. Hieraus wird gefolgert, dass nicht die Essigsäure als solche, sondern die in derselben und die in der Luft vorhandenen Keime von Mycoderma aceti das eigentliche essigbildende Ferment sind.

Der Weingeist oxydirt sich nur dann leicht, wenn er nicht mehr als höchstens 10 Procent Alkohol enthält und wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf 25—36° gehalten wird. Bei Temperaturen unter 20° geht die Essigbildung äusserst langsam vor sich, bei 42° und darüber verdampft der Alkohol in erheblicherer Menge, es geht aber auch die Fermentwirkung weniger lebhaft von statten, die bei höherer Temperatur ganz aufhört.

100 Liter absoluter Alkohol brauchen zur Umwandlung in Essigsäure 55·24 Kilogramme = 210 Cubikmeter Luft von 35° und mittlerem Drucke, vorausgesetzt, dass aller Sauerstoff gebunden wird. In den Essigbildern wird aber der Luft nur $^1/_5$—$^1/_4$ ihres Sauerstoffes entzogen, so dass 100 Liter Alkohol zur Oxydation 800—1000 Cubikcentimeter Luft nöthig haben. Bei mangelndem Luftzutritt bildet sich Aldehyd, indem dem Alkohol nur 2 Wasserstoffatome ohne Ersatz entzogen werden ($C_2H_5OH + O = C_2H_4OH + H_2O$). Eine zu ergiebige Zufuhr von Luft in die Essigbilder bedingt jedoch Verlust an Alkohol sowohl als an Essigsäure in Folge gesteigerter Verdunstung.

Einfluss niederer Organismen.

Ueber den Einfluss der pflanzlichen Organismen, welche sich in jeder fermentirenden sauren Flüssigkeit finden, war man lange im Unklaren; man hat sie häufig als ein bei dem Essigbildungsprocess ganz unbetheiligtes Nebengebilde angesehen. Pasteur hat den Process der Essigbildung nach seinen bedingenden Ursachen klarzustellen versucht. Er überzeugte sich, dass reiner verdünnter Alkohol, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, nicht zu Essigsäure oxydirt wird, und zwar selbst dann nicht, wenn derselbe an langen, dickeren Fäden tropfenweise zum Abfliessen gebracht wird, dass dagegen die Säurebildung sofort eintritt, wenn man den Faden durch eine Flüssigkeit zieht, an deren Oberfläche sich ein Häutchen von Mycoderma aceti befindet. Pasteur studirte sodann die Wirkungen, welche von den auf kahmigem Wein, Bier, Essig etc. an der Oberfläche sich bildenden Häutchen, die als eigenthümliche Pilze erkannt wurden, auf alkoholische und essigsaure Flüssigkeiten ausgeübt werden. Wird der Kahm des Weines Mycoderma vini auf verschiedenen alkoholischen Flüssigkeiten zum Wachsen gebracht, so bildet sich keine Essigsäure,

der Alkohol aber verschwindet und es wird Kohlensäure und Wasser gebildet; setzt man den alkoholischen Flüssigkeiten Essigsäure zu, so wird auch diese zerstört. Bringt man dagegen den Kahm des Essigs allein auf alkoholische Flüssigkeiten, so verwandelt sich der Weingeist in Essigsäure, als Zwischenglied entsteht eine kleine Menge Aldehyd; in alkoholfreien essigsauren Flüssigkeiten dagegen bildet auch die Essigpflanze aus der Essigsäure Kohlensäure und Wasser. Hieraus folgert Pasteur, dass die Weinpflanze sich genau so verhält wie die Essigpflanze, dass es aber für jene Umstände gibt, unter welchen die Eigenschaft der Pflanze den Sauerstoff der Luft auf den Alkohol zu übertragen, gesteigert wird, so dass nicht mehr Aldehyd und Essigsäure, sondern Kohlensäure und Wasser als Endproducte gebildet werden. Dieselbe Pflanze, welche die Bildung der Essigsäure vermittelt, kann somit auch die gebildete Essigsäure wieder zerstören.

Pasteur beobachtete auch, dass der Essigpilz, dessen Keime sich überall in der Luft vorfinden, sich auf schwachen weinigen Flüssigkeiten besonders leicht bildet, wenn sie sickstoffhältige Substanzen und Phosphate enthalten; er wuchert dann reichlich und überzieht die Flüssigkeit mit einer Schimmeldecke. So lange dieser Pilz sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit befindet, vermittelt er die Oxydation des Alkohols und also die Essigbildung; sowie aber derselbe in die Flüssigkeit untergetaucht wird, stockt die Essigbildung und hört ganz auf. Findet der Pilz keinen Alkohol vor, so oxydirt er die Essigsäure in Kohlensäure und Wasser; neben Essigsäure entsteht auch eine kleine Menge Bernsteinsäure; auf schwach alkoholischen und mit etwas Essigsäure versetzten Flüssigkeiten (auf 100 Wasser 2 Alkohol und 1 Essigsäure), welche etwas Albuminat und Alkaliphosphat enthalten, lässt sich die Essigpflanze vermehren, ein Ueberschuss aber von Alkohol oder von Essigsäure sowie Sauerstoffentziehung durch Untertauchen des Pilzes hebt dessen Wirksamkeit auf.

Auf Grund dieser Eigenschaften des Essigpilzes hat Pasteur eine neue Methode der Essigbereitung begründet, die gegenüber dem gewöhnlichen Verfahren der Schnellessigerzeugung neben anderen auch den Vortheil bietet, dass bei niederer Temperatur der Verlauf der Essigbildung ungestört von Statten geht, es daher keiner besonderen Regelung der Temperatur bedarf und dadurch der in Folge Verdunstung selbst bei gut überwachtem Betriebe eintretende Verlust von $^1/_{10}$—$^1/_{12}$ des angewendeten Alkohols sehr eingeschränkt wird.

Nach Pasteur's Ansicht ist die Function des Essigpilzes, den atmosphärischen Sauerstoff auf Alkohol zu übertragen, ein vitaler Act. Nach Blondeau lässt sich aber die Pilzhaut durch ein Blatt vegetabilischen Pergaments (mit Schwefelsäure behandeltes Papier) durch dünne Lamellen von Holz etc. mit gleichem Erfolge ersetzen, weshalb die Oxydationswirkung mit der zu vergleichen sei, welche Platinschwamm hervorbringt. Für die Ansicht, dass die Function des Essigpilzes keine physiologische, sondern eine physikalische sei, wird auch Schönbein's Beobachtung geltend gemacht, der zufolge Pilze im Zustande ihrer Entwicklung Ozonerreger sind, ihre Function als Fermentkörper, also mit ihrem eigenen Lebensprocesse nicht in ursächlichem Zusammenhange steht. Liebig lässt den Essigpilz überhaupt nicht als Ursache der Säuerung des Weingeistes gelten und führt zum Beweise den Umstand an, dass an einem Buchenholzspahn, der aus der untersten (!) Schichte eines Essigbilders genommen wurde, der 25 Jahre in ununterbrochenem Betrieb stand, keine Spur von Mycoderma aceti bei der mikroskopischen Untersuchung aufgefunden wurde. Die Essigälchen (Anquillulae, Vibrio aceti) sind an der normalen Essigbildung nicht betheiligt, sie können sogar, wenn sie in grösserer Menge vorhanden sind, den normalen Verlauf stören und alle die Krankheiten in den Essigbildern erzeugen, welche sich so häufig bei der Essigbereitung nach den älteren Verfahren einstellen. Auch die Essigälchen haben Sauerstoff zu ihrem Leben nothwendig, sie sterben beim Erhitzen auf 60—80° ab. Ob sie die Larven der Essigfliege (Musca cellaris) sind, die oft in grossen Schwärmen sich in den Essigstuben einfindet, sei nicht sichergestellt.

Das Verfahren der Essigerzeugung nach den verschiedenen praktisch geübten Methoden zu erörtern, liegt ausserhalb der Aufgabe des Commentars, es möge genügen, die im Verkehr vorkommenden Essigsorten nach ihren wesentlichsten Eigenheiten kurz zu besprechen.

Essigsorten. Der Weinessig wird in Weinländern aus ausgegohrenen jungen, nicht sehr alkoholreichen Weinen dargestellt. Weisse Weine säuern angeblich leichter als rothe; schwere, zucker- und alkoholreiche Weine werden nicht leicht sauer. Tresterweine geben einen geringen Essig. Der Weinessig unterscheidet sich von den anderen Essigsorten hauptsächlich durch seinen dem Weinbouquet ähnlichen Geruch, durch den angenehmeren Geschmack, sowie durch den natürlichen Gehalt an Weinstein, der in den anderen Essigsorten nicht vorkommt, denselben wohl aber zugesetzt sein kann. Er hinterlässt beim Verdampfen etwa 1—2 Procent Rückstand. Wird natürlicher Weinessig auf etwa $^1/_{10}$ seines ursprünglichen Volumens verdunstet und dann mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt, so krystallisirt der Weinstein aus und kann als solcher leicht erkannt werden.

Der Obst- und Cideressig wird aus dem Obstwein, wohl aber auch aus frischem Obstsaft direct durch Gährung gewonnen. Er enthält Apfelsäure, Citronsäure, Pectinsubstanzen und Extractivstoffe, schmeckt und riecht obstartig und hinterlässt 2 Procent Trockenrückstand.

Der Bieressig wird meist aus abgestandenem, wenig gehopftem, obergährigem Bier erzeugt. Zum Zwecke der Hefegewinnung stellt man aus nicht gedarrtem Malz unter Zusatz von Getreide eine Würze dar, die man zuerst die alkoholische Gährung durchmachen lässt, um sodann den gewonnenen Malzwein in Essig zu verarbeiten. Der Bier- und Malzessig ist stets gelb gefärbt; er hat kein feines Aroma, gibt eine starke Phosphorsäurereaction, reducirt die Fehling'sche Kupferlösung und hinterlässt bis 4 und mehr Procente Trockenrückstand.

Der aus vergohrenem Rübenbrei dargestellte Essig zeigt einen unangenehmen Geruch und Geschmack. Diese aus Stärke und Zucker gewonnenen Essige enthalten viel Eiweissstoffe, Gummi und Salze, insbesondere auch Gyps.

Der in den Schnellessigfabriken aus verdünntem Weingeist dargestellte Branntweinessig ist farblos oder schwach gelblich gefärbt, er schmeckt und riecht, wenn der Branntwein fuselfrei war, rein nach Essig und hinterlässt beim Verdampfen nur wenig Rückstand, der 1 Procent meist auch dann nicht erreicht, wenn bei der Darstellung dem verdünnten Weingeist zur Förderung der Essigbildung Würze aus Getreide oder Malz zugesetzt wurde. Auch der Schnellessig enthält nicht blos Essigsäure und Wasser nebst den variablen Mengen Salzen, die in dem zur Verdünnung des Weingeistes verwendeten Brunnenwasser vorkommen, sondern auch noch flüchtige Bestandtheile, die als Nebenproducte bei der Essigbildung auftreten. Neben geringen Mengen unveränderten Alkohols finden sich auch Spuren von Aldehyd, Acetal, Aethylessigäther und, war der Essig aus fuselhältigem Alkohol bereitet, auch noch kleine Mengen von Isobuttersäure, essigsaurem Amyläther und unverändertem Amylalkohol.

Gewöhnlich lässt man den in den Essigbildern erhaltenen Branntweinessig einige Zeit in Fässern lagern, währenddem er sich klärt, geringe Mengen Alkohol noch in Essigsäure übergehen, auch sich der Geruch und Geschmack durch das Ablagern verbessert.

Der Essig kommt mit verschiedenem Gehalte an Essigsäure in den Verkehr. Der gewöhnliche Speiseessig enthält 3—4 Procent, der Doppelessig etwa 8, der sogenannte Essigsprit 7—13 Procent Essigsäure.

Prüfung des Essigs: acidimetrisch. Zur Prüfung des Essigs nach Vorschrift der Pharmacopoe auf den vorgeschriebenen Gehalt von 6 Procent sind 5 Cubikcentimeter desselben genau abgemessen in ein Becherglas zu bringen, mit etwa 2—3 Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu versetzen und dann aus einer bis zum Nullpunkt gefüllten Burette oder einer damit stimmenden Pipette die vorgeschriebenen 50 Cubikcentimeter Zehntelnormal-

Natronlösung zuzusetzen. Eine blassrosarothe Färbung darf erst beim Ablaufen der letzten Tropfen der Normallösung eintreten.

Tritt der Farbenumschlag vor dem Verbrauch der 50 Cubikcentimeter Zehntelnormallösung ein, so erweist sich der geprüfte Essig als zu schwach. Um den wahren Gehalt durch die Probe zu erfahren, ist es nöthig, die Natronlösung aus der Burette zuzusetzen und die verbrauchten Cubikcentimeter derselben abzulesen. Aus ihrer Anzahl wird, wie bereits pag. 242 erörtert, der Gehalt berechnet.

Bei stärker gefärbten Essigen lässt sich die Endreaction auch mit Phenolphtaleïn nicht sicher erkennen. Man kann sich in solchen Fällen damit behelfen, dass man das Auftreten der Endreaction mit blauem Lackmuspapier controlirt, indem man Tröpfchen der Probe darauffallen lässt und auf der Kehrseite die Wirkung beobachtet. Auch Curcumaepapier lässt sich hiezu benützen, indem bei eingetretener Neutralisation die gelbe Farbe in ein unzweideutiges Braun übergeht. Bei solchen zweifelhaften Fällen ist es immer räthlich, den Neutralisationspunkt durch Zusatz gemessener Tropfen Alkali zu überschreiten und dann mittelst Normalsäure zurückzutitriren und, um die störende Wirkung etwa kohlensäurehältiger Alkalilösung auf den Indicator zu beseitigen, die Flüssigkeit zu erwärmen.

Soll stärker befundener Essig auf die von der Pharmacopoe geforderte Concentration gebracht werden, so ist so zu verfahren, wie bei Acidum aceticum dilutum, pag. 243, angegeben wurde.

Das specifische Gewicht des Essigs weicht von dem des Wassers so unerheblich ab, dass bei Berechnung des Ergebnisses der Titreprobe auf den Procentgehalt das Cubikcentimeter Essig 1 Gramm gleichgesetzt werden darf.

Einen wichtigen Aufschluss über die Beschaffenheit des Branntweinessigs gibt die Verdampfungsprobe, die Bestimmung des Trockenrückstandes und hierauf des Aschengehaltes. Der Rückstand, welchen reiner Branntweinessig beim Verdampfen im Wasserbade und schliesslichen Trocknen bei 100° hinterlässt, überschreitet kaum 0·1 Procent. Bei allen anderen aus alkoholhältigen Flüssigkeiten dargestellten Essigen ist derselbe beträchtlich höher. Der Geschmack des Abdampfrückstandes gibt auch Andeutung, ob fremde absichtliche Zusätze von nicht flüchtigen Stoffen gemacht worden sind. durch Verdampfung.

Wird der Abdampfrückstand des Essigs vorsichtig geglüht, so bleibt bei reinem Branntweinessig eine alkalisch reagirende Asche, die etwa 0·05 Procent beträgt. Waren dem Essig freie Mineralsäuren zugesetzt, so ist die alkalische Reaction zumeist aufgehoben, jedenfalls abgeschwächt. Jeder Essig enthält Kali und Natronsalze organischer Säuren; wird denselben Schwefelsäure oder Salzsäure in geringer Menge zugesetzt, so zersetzen sie äquivalente Mengen der organisch sauren Salze (Acetate oder Tartrate), bleiben dabei kleine Mengen der letzteren noch im Ueberschusse, so kann keine Spur freier Mineralsäure vorhanden sein. Die organisch sauren Salze der Alkalien gehen in Carbonate über, man kann also sicher sein, dass, wenn die Asche eines Essigs alkalisch reagirt, derselbe keine freie Mineralsäure enthält. Eine solche konnte ihm zugesetzt sein, sie ist aber durch die Zersetzung der Acetate und Tartrate gebunden worden. Die einfachste qualitative Probe auf freie Mineralsäuren liegt also in der Reaction der Asche. Ist diese neutral, so war freie Mineralsäure vorhanden. Ihre Menge lässt sich auch quantitativ ermitteln. Man versetzt eine abgemessene Menge, z. B. 50 Cubikcentimeter Essig, mit einem abgemessenen Volum zehntelnormaler Natronlauge, und zwar etwas mehr als zur Abstumpfung der freien Säure nöthig ist, verdunstet zur Trockene und äschert den Rückstand bei möglichst geringer Hitze ein. Es ist nicht nöthig, die Asche weiss zu brennen. Nun setzt man zur Asche soviel Zehntelnormalsäure als den verwendeten Cubikcentimetern Natronlösung entsprechen, erwärmt bis zur völligen Austreibung der Kohlensäure, filtrirt, fügt ein paar Tropfen Lackmuslösung zu und ermittelt den Gehalt an überschüssiger Säure durch Rücktitriren mit Natronlauge. Die dazu erforderliche Menge gibt direct den Gehalt des Essigs an freier Mineralsäure an. Nachweisung von Mineralsäuren,

Ist durch die neutral reagirende Asche die Gegenwart freier Mineralsäuren nachgewiesen, so kann durch specielle Proben die Natur derselben ermittelt werden. Die Prüfung auf Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure darf im Essig nicht direct durch Baryum- oder Silbernitrat oder durch Eisenvitriol und Schwefelsäure versucht werden, weil ja die Salze der genannten Säuren im Wasser vorkommen, das zur Essigbereitung verwendet wurde. Es müssen zu dem Zwecke besondere Reactionen vorgenommen werden.

Schwefelsäure wird dem Essig nicht blos in betrügerischer Absicht zugesetzt, sondern zuweilen deshalb, um einer anomal verlaufenden Essigbildung zu begegnen; man sucht einer fauligen Nachgährung abzuhelfen, indem man 1000 Theilen Essig einen Theil Schwefelsäure zusetzt. Selbstverständlich ist auch ein derartiger Zusatz zu beanstanden, weil ihn ja nur ein verdorbenes Product nothwendig macht, ein solches aber nicht zu arzneilichen Zwecken verwendet werden darf.

Freie Schwefelsäure entdeckt man im Essig nach Böttger derart, dass man den zu prüfenden Essig mit etwas Chlorcalcium versetzt zum Sieden erhitzt; es entsteht meist schon vor dem gänzlichen Erkalten eine Trübung oder ein Niederschlag von Gyps, der in unvermischtem Essig sich nie einstellt. Weinsäure oder weinsaure Salze hindern jedoch diese Reaction, weil der Gyps bei Gegenwart dieser Verbindungen gelöst bleibt. Verdunstet man Essig und setzt ein Körnchen Rohrzucker zu, so bildet sich ein schwarzer, kohliger Rückstand. Diese Wirkung wird indess auch durch die Salzsäure bewirkt, kann daher nicht als ausschliesslich für Schwefelsäure gelten. Salzsäure dürfte absichtlich dem Essig selten zugesetzt werden. Ein specifischer Nachweis kann nur in einer abdestillirten Probe mit salpetersaurem Silber geliefert werden.

Salpetersäure setzt man Essigen zu, um die Bildung von Essigälchen zu stören. Salpeteräther wird benützt, um dem Essig ein besseres Aroma zu geben. Auch diese Zusätze lassen sich nur nachweisen, wenn eine Probe des Essigs destillirt und das Destillat mit den specifischen Reactionen auf Salpetersäure geprüft wird.

Weinsäure wird dem Branntweinessig oft absichtlich zugesetzt, um ihn dem Weinessig ähnlicher zu machen. Ein solcher Zusatz findet jedoch nie allein zu diesem Zwecke statt, immer wird zugleich behufs Färbung Zuckercouleur und eine geringe Menge Essigäther u. dgl. zugesetzt. Uebersättigt man eine Probe des Essigs mit Kalkwasser, so darf weder sogleich, noch nach längerem Stehen eine Trübung oder ein Niederschlag auftreten. Verschwindet letzterer auf Zusatz von Salmiaklösung, so ist derselbe durch Weinsäure bewirkt, bleibt er auch in Essigsäure ungelöst, so wäre derselbe durch Oxalsäure verursacht. Verdunstet man eine Probe Essig bis zur Syrupdicke, nimmt den Rückstand in Alkohol auf und versetzt man die Lösung mit essigsaurem Kali, so scheiden sich Krystalle von Weinstein aus. Da weinsaure Salze nicht in die Lösung übergehen, so wird bei dieser Probe die Anwesenheit freier Weinsäure nachgewiesen. Gleichzeitig anwesender Weinstein ist in dem Rückstand enthalten, der in Alkohol ungelöst blieb, und wäre, in Wasser gelöst, mit Kalkwasser nachweisbar.

Als eine allgemeine Probe, durch welche überhaupt die Anwesenheit freier Mineralsäuren und der Oxalsäure nachgewiesen wird, kann auch folgende dienen: Man erwärmt etwa 50—100 Cubikcentimeter Essig, dem 0·050—0·100 Gramme feinst gepulvertes Stärkemehl zugesetzt wurde, bis zum Kochen und lässt etwa eine halbe Stunde im Wasserbade stehen; zeigt sich nach dem Erkalten auf Zusatz von Jodlösung eine blaue Färbung, so ist der Essig wahrscheinlich frei von den genannten Säuren, tritt aber die blaue Jodstärkefärbung nicht ein, so wurde die Stärke in Glykose verwandelt und es gibt dann die Flüssigkeit mit alkalischer Kupferlösung die bekannte Zuckerreaction.

von Metallen. Bei der Prüfung des Essigs ist insbesondere auf die Verunreinigung desselben mit Metallen, Zink, Blei, Zinn. etc. Bedacht zu nehmen, weil der Essig während seiner Aufbewahrung mit metallischen Geräthen und Gefässen in Berührung kommen und aus denselben Metalle in Lösung bringen kann. Collectiv überzeugt man sich

von der Anwesenheit von Metallen im Essig dadurch, dass zugesetztes gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, wenn nicht sogleich, jedenfalls nach einiger Zeit eine dunkelbraune Färbung oder Fällung verursacht, wenn Kupfer, Blei oder Zinn vorhanden sind; gleichzeitig anwesendes Zink würde auch, aber als weisses Schwefelzink, gefällt, das durch den dunklen Niederschlag der Wahrnehmung entzogen wird. Die Schwefelverbindungen des Kupfers, Bleies und Zinns sind in verdünnter Salzsäure unlöslich, das Schwefelzink dagegen löst sich sofort auf; filtrirt man die salzsaure Lösung vom ungelösten Rückstande ab, und setzt zum Filtrate soviel essigsaures Natron, dass dadurch alle früher zugesetzte Salzsäure gebunden, dagegen Essigsäure frei wird, so scheidet sich, wenn überhaupt Zink vorhanden war, nach neuerlichem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser abermals weisses Schwefelzink ab. Kupfer lässt sich im Essig directe an der blauen Färbung erkennen, die beim Uebersättigen einer Probe mit Ammoniak auftritt. Blei verräth sich durch einen gelben Niederschlag, der bei Zusatz von chromsaurem Kalium im Essig entsteht. Versetzt man eine Essigprobe mit einigen Tropfen Quecksilberchloridlösung, so entsteht, wenn Zinn gelöst ist, eine Fällung von Quecksilberchlorür oder von metallischem Quecksilber. Spuren von Eisen geben sich im Essig durch eine grünliche Färbung zu erkennen, die eintritt, wenn die mit Schwefelwasserstoff versetzte und, falls Trübung oder Niederschlag entstand, abfiltrirte Essigprobe mit Ammoniak übersättigt wird.

Conservirung des Essigs.

Die Conservirung des Essigs und der daraus dargestellten Präparate gelingt nur, wenn die Organismen und deren Keime, welche die Zersetzung von derlei Präparaten veranlassen, unwirksam gemacht werden. Es ist experimentell erwiesen, und die bacteriologischen Forschungen müssen von dieser Erfahrung stetig Gebrauch machen, dass die Entwicklungsfähigkeit dieser Organismen vollkommen gehindert wird, wenn die Flüssigkeiten, in denen sie sich befinden, einige Zeit der Siedetemperatur ausgesetzt werden. Zur Conservirung genügt es aber nicht, die in den Flüssigkeiten etwa vorhandenen Keime zu tödten, es muss auch der Zufuhr neuer Keime begegnet werden. Deshalb müssen auch die Gefässe, in welchen derlei Flüssigkeiten aufbewahrt werden, unmittelbar vor der Füllung auf's Sorgfältigste gereinigt und dann einer höheren Temperatur ausgesetzt, aber auch so geschlossen werden, dass nicht aus der Luft solche Keime in dieselben gelangen können. Ein hermetischer, den Luftzutritt völlig hindernder Verschluss, wäre nur nöthig, wenn die aufzubewahrende Substanz unmittelbar durch den Sauerstoff der Luft, also ohne Mitwirkung eines Fermentes, angegriffen würde. Substanzen dagegen, die sauerstoffbeständig sind, können mit der Luft in Wechselwirkung bleiben, wenn die Luft von entwicklungsfähigen Organismen frei gehalten wird. Schon vor nahe 40 Jahren hat Schröder*) bei seinen Versuchen beobachtet, dass in der über eine lockere Baumwollschichte filtrirten Luft eine frisch abgekochte organische Substanz gegen den Eintritt der Fäulniss und Gährung geschützt sei, frisch abgekochte Fleischbrühe nicht fault, Bierwürze nicht gährt, Schimmelbildung nicht eintritt. Diese Wahrnehmung hat sich völlig bewährt, und es ist nur zu staunen, dass von diesem so einfachen Mittel noch so wenig Gebrauch ausserhalb bacteriologischer Laboratorien gemacht wird. Ein Baumwolleverschluss an Standgefässen wird am einfachsten derart bewerkstelligt, dass man das Gefäss allerdings mit einem sehr fest schliessenden Pfropfen verschliesst, diesen aber durchbohrt und in die Oeffnung eine nicht zu enge beiderseits offene Glasröhre einfügt, die mit zuvor im Wasserbade erhitzter Baumwolle (nicht mit Watte!) lose gefüllt ist. Um die Bestäubung der Baumwolle, die nach längerer Zeit sehr augenfällig wird, besser hintanzuhalten, ist es angemessen, der Glasröhre eine nach abwärts gerichtete U-förmige Krümmung zu geben, so dass die Oeffnung nach abwärts sieht, wodurch die Bestäubung der der Oeffnung nächst befindlichen Baumwolleschichte sehr erheblich vermindert wird. Unter solchem Verschluss hält sich nicht blos Lackmustinctur, sondern auch mittelst Essigsäure bereiteter flüssiger Leim, die verdünntesten Lösungen essigsaurer Alkalien, Sauerhonig, Fruchtsäfte u. dgl.

*) Liebig, Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 89, pag. 232; 109, pag. 35; 117, pag. 273.

Acetum pyrolignosum. Holzessig.

Dieses Präparat ist in die neue Ausgabe der Pharmacopoe nicht mehr aufgenommen worden, findet sich jedoch in der ungarischen und in der deutschen Pharmacopoe und wird, wenn auch nicht mehr als innerliches Heilmittel, doch zum äusserlichen Gebrauch mehrseitig verwendet, weniger wegen seines Gehaltes an Essigsäure, als deshalb, weil ihm antiseptische Wirkungen in einem Grade zukommen, in welchem sie der Essigsäure fehlen. Diese Wirkungen aber üben die im Holzessig vorkommenden Nebenbestandtheile, die alkoholartigen Körper, die Brandharze und Brandöle, das Kreosot u. s. w., die theilweise auch in den rectificirten Essig übergehen. Die Pharmacopoeen, welche dieses Präparat aufgenommen haben, normiren dessen Gehalt an Essigsäure (meist zu 6 Procent), weil man voraussetzt, dass mit dem Gehalt an dieser Säure auch die Menge der Nebenbestandtheile parallel geht, was wohl nicht zutrifft.

Bei der trockenen Destillation des Holzes, die entweder in Meilern oder in eigenen, zur Gewinnung der Destillationsproducte eingerichteten Apparaten durchgeführt wird, wird neben den gasförmigen Producten auch eine Flüssigkeit erhalten, welche beim ruhigen Stehen sich in eine braune, sauer reagirende, wässerige Schichte, den Holzessig, und in eine dickflüssige, zähe, braunschwarze Masse, den Holztheer, Pix liquida, scheidet.

Bestandtheile des Holzessigs wechseln nach Beschaffenheit der Holzarten.

Der rohe Holzessig ist ein Gemisch verschiedener Substanzen, deren Mengenverhältnisse wechseln, je nach der Beschaffenheit des Holzes, der auf dasselbe einwirkenden Hitze, auch je nach der Construction der Apparate, in welchen die Destillation ausgeführt wird. Die relativen Ausbeuten, welche die verschiedenen Holzarten an Kohle und Destillationsproducten liefern, sind gewichtlich nicht sehr verschieden. Die Ausbeuten, welche 100 Gewichtstheile Holz liefern, schwanken je nach den Holzarten zwischen 21—28 Kohle, 5—11 Theer und 40 bis 48 Holzessig, welch' letzterer jedoch sehr ungleiche Mengen Essigsäure enthält. Stammholz liefert mehr Essigsäure als Astholz, gesundes und rindenarmes Holz mehr als krankes, die harzreichen Nadelhölzer liefern viel Theer und wenig Säure, beim Laubholz findet das umgekehrte Verhältniss statt. Seit mehreren Jahren wird auch aus Sägespähnen, gebrauchter Lohe und aus ausgelaugten Farbhölzern in eigens construirten Apparaten Holzessig gewonnen, und zwar in einer Ausbeute, die an Qualität der aus bestem Holz erhaltenen nicht nachsteht.

Die Bestandtheile des rohen Holzessigs sind theils wässerig flüssige, theils ölartige, theils harzartige Körper, welche von den im Wasser enthaltenen Bestandtheilen in Lösung erhalten werden, dem Producte die braune Farbe und den eigenthümlichen Geruch und Geschmack ertheilen.

Nach ihrem chemischen Verhalten unterscheiden sich die Bestandtheile nebst Wasser, das die grössere Menge ausmacht, 1. in saure Körper, und zwar findet sich Essigsäure theils frei, theils gebunden, Ameisensäure, Propion-, Butter- und Valerian-, Croton- und Angelicasäure; 2. alkoholartige Körper, wie Methylalkohol, essigsaurer Methyläther, Aceton, Aldehyd, Dimethylacetal, Furfurol, Phenol, Guajacol, Kreosot, Brenzcatechin; 3. flüchtige Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol; 4. in sehr geringer Menge Ammoniak und andere flüchtige organische Basen, ausserdem aufgelöstes Brandharz. Die mit den Namen Mesit, Xylit, Lignon angeführten Bestandtheile des Holzessigs wechseln in ihren Eigenschaften und Bestandtheilen derart, dass sie als Gemenge anzusehen sind.

sind abhängig von der Temperatur.

Die angeführten Bestandtheile entstehen aus den verschiedenen im Holzkörper vorhandenen Substanzen, der Cellulose, der incrustirenden Substanz, den fetten und harzigen, sowie den stickstoffhältigen Verbindungen, theils als primäre, theils aus diesen hervorgegangene secundäre Producte, in Folge der verschiedenen auf sie einwirkenden Temperaturen.

Um über die Wirkungen der Wärme bei der trockenen Destillation eine richtige Anschauung zu gewinnen, muss man sich vergegenwärtigen, dass das Holz ein schlechter Wärmeleiter und ein unschmelzbarer Körper ist, dass also die Erwärmung der Masse stets ungleich sein müsse, und zwar nicht blos in der Art, dass die in der Mitte des Apparates befindlichen Klötze viel später und nicht so hochgradig erhitzt werden, als die den Wandungen des Destillirapparates näher gelegenen Holzstücke, dass aber auch der innere Kern jedes Stückes nicht so rasch die Wärme empfängt, als dessen der directen Leitung und Strahlung ausgesetzte Peripherie. Die erste Wirkung der Wärme besteht zunächst in der Austreibung des hygroskopischen Wasser sund in der Verflüchtigung harziger Bestandtheile. Steigt die Temperatur auf 200—300°, so beginnt die Zersetzung des Holzkörpers, bei welcher neben Wasser sauerstoffhältige, organische Verbindungen gebildet werden, erhebt sich endlich die Temperatur auf 400—500°, so zerfallen auch die sauerstoffhältigen Verbindungen, es treten vorwiegend Kohlenwasserstoffe mit stets höherem Kohlenstoffgehalte auf, die über hoch erhitzte Stellen abziehenden, primären, sauerstoffhältigen Verbindungen werden zersetzt, nur die in der Achse des Apparates entweichenden Dämpfe entgehen der weiteren Zersetzung. Es wird also zunächst von der Temperatur abhängen, welche Art von Destillationsproducten vorwiegend auftreten und die Menge der secundären Zersetzungsproducte wird desto grösser sein, je mehr durch die constructiven Verhältnisse des Apparates die Hitze eindringen kann und einen je längeren Weg die Zersetzungsproducte machen müssen, bevor sie in die kühleren Abzugsvorrichtungen gelangen.

Beschaffenheit des Holzessigs. Der rohe Holzessig stellt eine braune Flüssigkeit dar von säuerlich theer- und rauchartigem Geruche und ähnlichem Geschmacke, die bei längerem Aufbewahren und noch mehr beim Verdampfen beträchtliche Mengen harziger Stoffe ausscheidet, häufig schon auf Zusatz von Wasser sich trübt, ebenso bei Zusatz von Kalilauge; letztere Trübung verschwindet bei weiterem Zufügen von Kalilösung, um nach einiger Zeit unter Ausscheidung eines braunen Körpers abermals hervorzutreten. Beim Sättigen mit Kali verschwindet der Geruch des Holzessigs.

Das specifische Gewicht des rohen Holzessigs schwankt zwischen 1·025 bis 1·042, der Verdampfungsrückstand beträgt 6—10 Procente, der Essigsäuregehalt 2·5—10 Procente und darüber.

Eine ammoniakale salpetersaure Silberlösung wird schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. Die Reduction ist durch einige Bestandtheile des Holzessigs bewirkt. Auch saures chromsaures Kali wird unter tiefbrauner Färbung zersetzt. Eisenhältiger Holzessig färbt sich an der Luft grün. Wird Holzessig mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, so färbt sich eisenhältiger Holzessig alsbald blau. Wird Holzessig mit etwas Eisenchlorid versetzt und mit Ammoniak neutralisirt, so entsteht eine tiefviolette Färbung, welche durch das im Holzessig enthaltene 0·1—0·2 Procent betragende Brenzcatechin verursacht wird.

Bei der Destillation des rohen Holzessigs können etwa sieben Achtel desselben als Destillat gewonnen werden.

Rectificirter Holzessig. Der rectificirte Holzessig, Acetum pyrolignosum rectificatum, stellt frisch gewonnen eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, die alsbald eine dunklere Färbung annimmt.

Fängt man die abdestillirende Flüssigkeit fractionirt auf, so erhält man mit dem Ansteigen der Temperatur Destillate von verschiedener Beschaffenheit.

Anfangs geht eine Flüssigkeit von ätherartigem Geruche über, sie enthält vorwiegend alle die Bestandtheile, deren Siedepunkt unter 100° liegt: Methylalkohol, essigsauren Methyläther, Aceton, Methylacetal, aromatische Kohlenwasserstoffe, Benzol, Toluol. Dieser Antheil beträgt etwa 12—15 Procente des rohen Holzessigs, man nennt ihn rohen Holzgeist.

Später folgt schwach saures Wasser, von einer geringen Menge ausgeschiedenen Oeles getrübt und gelblich gefärbt. Mit dem Fortschreiten der Destillation nimmt der

Säuregehalt zu, es finden sich im Destillat neben den vorgenannten Kohlenwasserstoffen und der Essigsäure noch Phenolverbindungen, Kreosot, Furfurol, Brenzcatechin, Mesityloxyd eine flüchtige, organische Base und eine gelbe, wenig bekannte Substanz Pyroxanthin. Liebermann fand im Holzessig eine Substanz, das Hydrocaerulignon, welches sich in seinem chemischen Verhalten dem Hydrochinon anschliesst und durch doppeltchromsaures Kalium in Caerulignon verwandelt wird. Dieses bildet die blauen Häute und den violetten Bodensatz, die sich an der Oberfläche des Holzessigs abscheiden, wenn letzterer mit Kaliumbichromat versetzt und in der Kälte stehen gelassen wird. Phenol löst das Caerulignon mit rother Farbe auf. Die filtrirte Lösung gibt mit Aether oder Alkohol einen stahlblauen Niederschlag, der aus feinen Nadeln besteht und gereinigtes Caerulignon ist.

Der ganze Complex von Verbindungen stellt den destillirten Holzessig dar, der sich wegen seines Gehaltes an Furfurol, Kreosot etc. auch durch wiederholte Rectification nicht ungefärbt erhalten lässt. Schüttelt man den einmal destillirten Holzessig mit Aether, so nimmt dieser eine gelbliche Farbe an und der Holzessig wird farblos. Beim Verdampfen des Aethers bleibt ein gelbbraunes Oel zurück, welches einen eigenthümlichen Geruch nach geräuchertem Fleisch hat und sich in Kalilauge unter Entwicklung eines betäubenden Geruches löst. Letzterer verschwindet auf Zusatz einer Säure, rührt also von einer organischen Base her. Eisenchlorid färbt auch den destillirten Holzessig wegen seines Gehalts an Brenzcatechin ($C_6H_4(OH)_2$ und verwandter Körper grün. Durch Beachtung dieser Reactionen lässt sich die Echtheit des Holzgeistes zuverlässiger constatiren, als durch die etwas willkürliche Fixirung des Gehaltes an Essigsäure auf 6 Procent oder durch die Normirung, wie viele Cubikcentimeter Chamaeleonlösung von einem bestimmten Volum rectificirten Holzessigs entfärbt werden sollen. Nach beendeter Destillation des rohen Holzessigs bleibt in der Retorte eine syrupdicke, rothbraune, wenig klebrige Masse von saurem, schwach bitterem Geschmacke zurück, der Holzessigtheer, oder, wenn die Destillation weiter getrieben wurde, das Holzessigpech. Wird der Holzessigtheer mit Wasser behandelt, so scheidet sich eine dickflüssige Masse von schwarzbrauner Farbe ab, durch Kochen derselben mit Wasser wird der Rückstand schliesslich spröde, lässt sich pulvern und besteht aus einem, in Aether mit gelber Farbe löslichen, rothbraunen und aus einem in Alkohol löslichen, braunen Körper.

Holztheer. Der Holztheer, Pix liquida, ist die dicke, ölige, schwarzbraune Flüssigkeit, welche sich bei der Destillation des Holzes aus der sauren, wässerigen Flüssigkeit abscheidet. Seine Zusammensetzung ist verschieden, je nach der Natur der destillirten Hölzer und je nach der Art, wie die Destillation durchgeführt wurde. Der aus Nadelhölzern gewonnene Theer ist ungleich reicher an harzigen Bestandtheilen, als der aus Laubhölzern gewonnene, dagegen enthält letzterer grössere Mengen von Kreosot. Die Pharmacopoe verlangt das aus dem Buchenholze, die deutsche Pharmacopoe dagegen das von Pinus silvestris und Larix Sibirica gewonnene Product; genauere Merkmale, woran ersteres erkannt werden könne, lassen sich indess nicht anführen. Der Theer aus Nadelhölzern ist dunkelbraun glänzend, klebrig, von eigenthümlich empyreumatischem Geruch, der Theer aus Laubhölzern ist nicht klebrig, mehr fettartig, von widerlich brenzlichem, nicht harzartigem Geruche, von bläulichgrauer Farbe.

Der Holztheer ist ein Gemenge der verschiedenartigsten Körper, bestehend aus flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen, aus, der aromatischen Gruppe angehörigen Alkoholen, ätherartigen und anderen noch nicht näher gekannten Verbindungen. Mit Sicherheit unterschieden, sind als Bestandtheile des Holztheers erkannt: Toluol, Xylol, Cumol, Styrol, Naphtalin, Chrysen, Reten, Pyren, Tereben, Paraffin, die Alkohole der Phenolreihe: Phenol, Cresol, Phlorol, Verbindungen der Quajacolreihe, Quajacol, Creosol, Brenzcatechin. Das Buchenholztheeröl, das zwischen 240 und 290° siedet, enthält ausser den einsäurigen und zweisäurigen Phenolen, noch eine ganze Reihe dreisäuriger Phenolderivate, und zwar die Dimethyläther der Pyrogallussäure, der

Methylpyrogallussäure und der Propylpyrogallussäure; die von Reichenbach als Cedriret und Pittacall benannten Körper sind Oxydationsproducte des pyrogallussauren Dimethyläthers. Die von Reichenbach im Buchenholztheer gefundenen Körper, wie Eupion, Kapnomor, Picamar, sind entweder Gemenge oder sie bilden sich bei der Abscheidung aus anderen noch nicht gekannten Bestandtheilen des Theers. Letzterer enthält ausserdem auch noch die im Holzessig vorkommenden Körper und sehr geringe Mengen von Ammoniak.

Unterzieht man den Holztheer einer wiederholten Destillation, so geht zunächst mit saurem Wasser ein gelb gefärbtes, flüchtiges Oel, leichtes Theeröl über, das auf Wasser schwimmt und Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe enthält; ist alles Oel übergegangen, so tritt eine kleine Pause ein, dann beginnt eine gleichmässige Destillation, es geht nebst wenig Essigsäure ein dickflüssiges, gelb oder röthlich gefärbtes Oel über, das im Wasser untersinkt, schweres Theeröl, und neben anderen Körpern Kreosot enthält. Sind etwa 50 — 80 Procent des Theers abdestillirt, so bleibt eine nach dem Erkalten harte, glasartig glänzende, braunschwarze Masse, schwarzes Pech, zurück, das sich in Weingeist und auch in Kalilauge auflöst. Wird die Destillation bis zur Trockene fortgesetzt, so treten permanente Gase auf und bei 250—300° destillirt, ein dickes, gelbes oder röthliches, schweres Oel auf, in dem die Kohlenwasserstoffe Chrysen, Pyren, Paraffin, gelöst sind. Je weiter die Destillation fortschreitet, desto paraffinreicher wird das Oel, zuweilen erscheint auch Naphtalin.

Nebst dem aus Nadel- und aus Laubhölzern gewonnenen Theer, findet auch noch der Wachholder- und der Birkenholztheer, ersterer unter dem Namen Oleum juniperi empyreumaticum, Oleum cadinum oder Cadi, letzterer als Oleum betulinum, seu Rusci, arzneiliche Verwendung.

Der Wachholderholztheer ist eine dunkelbraune, dickflüssige, ölige Masse von theerartigem, eigenthümlichem Geruche und aromatisch bitterem Geschmack und löst sich grösstentheils in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Aus demselben lässt sich ein bei 275° siedendes Terpen $C_{15}H_{24}$ durch überhitzte Wasserdämpfe abscheiden.

Der Birkenholztheer charakterisirt sich durch seinen juchtenähnlichen Geruch.

Unter dem Namen Oleum Tamarisci kommt ein vorzüglich in der Volksmedicin beliebtes Product vor, welches angeblich durch trockene Destillation des Tamariskenstrauches, Tamarix gallica, gewonnen werden soll. Es besitzt den Charakter des Holzessigs und steht seinen Bestandtheilen nach demselben gleich.

Nachfolgende Verbindungen stehen mit der Essigsäure in engerer genetischer Beziehung, finden sich im Holzgeiste vor und haben in neuerer Zeit auch arzneiliche Anwendung gefunden, weshalb sie nach ihrem chemischen Charakter in Kurzem erwähnt werden sollen.

Der Aldehyd H_3CCHO, auch Aethylaldehyd, Acetaldehyd, Acetylhydrür genannt, ist in dem bei der Rectification des Kartoffelspiritus gesammelten, sogenannten Vorlauf enthalten. Er entsteht als Zwischenproduct bei der Oxydation des Aethylalkohols, aber auch anderer organischer Verbindungen, so z. B. der Eiweisskörper, der Milchsäure, des Coniferins.

Man stellt ihn am vortheilhaftesten in der Art dar, dass man ein in Eis und Kochsalz abgekühltes Gemisch aus 3 Theilen concentrirten Alkohols und 4 Theilen mit ihrem dreifachen Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure in eine von einer Kältemischung umgebene geräumige Retorte giesst, welche 3 Theile doppeltchromsaures Kalium in erbsengrossen Stücken enthält. Die Retorte ist mit einem Rückflusskühler verbunden, der laues Wasser enthält, damit die mit den Aldehyddämpfen verflüchtigten Alkohol- und Wasserdämpfe condensirt werden und wieder in die Retorte zurückfliessen können. Um die Aldehyddämpfe zu condensiren, wird der Rückflusskühler mit einem zweiten Kühlapparat verbunden, der mit Eiswasser gespeist wird und mit

Darstellung.

einem System von drei untereinander verbundenen Kolben, deren erster leer ist, die beiden anderen aber mit Aether beschickt und mit einer Frostmischung umgeben sind, in directe Verbindung gebracht wird. Die Reaction tritt ohne äussere Erwärmung ein, sobald die die Retorte umgebende Frostmischung entfernt wird und entwickelt sich so stark, dass das Gemisch alsbald in's Sieden kommt. Durch vorsichtiges Abkühlen muss die Reaction gemässigt werden. Lässt das Aufkochen der Flüssigkeit nach, so kann durch gelindes Erwärmen dasselbe neuerdings angeregt werden. Sobald im Kühlapparate keine erhebliche Condensation der Dämpfe mehr erfolgt, trennt man die Vorlagen vom Kühler. Aus der in der ersten Vorlage condensirten Flüssigkeit wird durch Einstellen des Kolbens in Wasser von etwa 40—50° angesammelter Aldehyd in die mit Aether beschickten noch abgekühlten Vorlagen überführt. Aus 100 Theilen Alkohol erhält man 40 Theile Aldehyd.

Der in den Vorlagen befindliche aldehydhältige Aether wird zusammengemischt, sorgfältig abgekühlt und mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Das Gemisch bleibt an einem kühlen Orte einige Tage stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle von Aldehydammoniak werden gesammelt, mit kaltem Aether abgespült, getrocknet und, wenn deren weitere Verarbeitung nicht sofort beabsichtigt ist, in sorgfältig verschlossenen, ausgetrockneten Gefässen, vor Luft und Licht geschützt, verwahrt.

Diese Krystalle sind ursprünglich farblos, hart, glasglänzend, haben einen eigenthümlichen ammoniakalisch terpentinartigen Geruch, lösen sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol, schwer in Aether; die wässerige Lösung reagirt alkalisch. Selbst in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt, färben sich dieselben gelblich, später braun und zerfliessen zu einer dicken, zähen, nach verbranntem Horn riechenden Masse.

Das Aldehydammoniak wird als Amid angesehen, seine Formel ist wahrscheinlich $H_3CCHOHNH_2$, es geht unter gewissen Umständen in eine wasserfreie Base über. Verdünnte Schwefelsäure setzt den Aldehyd in Freiheit. Zur Reindarstellung des letzteren dient das Aldehydammoniak als Materiale. Man löst 2 Theile desselben in etwa 3 Theilen Wasser, bringt die Lösung in eine mit dem Kühlapparat verbundene Retorte, setzt hierauf eine Mischung aus 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser zu und destillirt bei guter Eiskühlung etwa 1·5 Theile ab. Das Destillat wird über grobe Stücke geschmolzenen Chlorcalciums entwässert und dann bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur rectificirt.

Eigenschaften. Der Aldehyd ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von eigenthümlich ätherartigem, erstickendem Geruch, siedet bei 21° und zeigt bei 0° das specifische Gewicht 0·801—0·805. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt er sich in jedem Verhältnisse. Durch die Mischung mit Wasser oder Alkohol wird der Aldehyd weniger flüchtig, eine Mischung aus 1 Theil Aldehyd und 3 Theilen Alkohol siedet erst bei 37°. Die Lösungen reagiren neutral, werden aber bei Luftzutritt in Folge Oxydation bald sauer.

Der Aldehyd hat keine medicinische Verwendung gefunden. Derselbe hat aber grosse Neigung, selbst unter dem Einflusse schwacher Reagentien in polymere Verbindungen sich zu verwandeln. Die eine dieser Verbindungen — der Paraldehyd — ist als beruhigendes und als Schlafmittel Gegenstand arzneilicher Verwendung.

Der Paraldehyd enthält das dreifache Molecül des gewöhnlichen Aldehyds $3(C_2H_4O)$ und dürfte die Verknüpfung der drei Molecüle durch ihre Sauerstoffatome unter Auflösung der doppelten Bindung vermittelt werden.

Bringt man den reinen Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure, oder mit etwas Chlorzink, oder mit Chlorwasserstoffgas in Berührung, so verwandelt er sich sehr bald zum grösseren Theile unter Wärmeentwicklung und Volumverminderung in Paraldehyd.

Darstellung. In der Praxis wird gewöhnlich Chlorwasserstoffgas zur Umwandlung benützt. Um aus dem Reactionsproducte den unveränderten Aldehyd zu entfernen, trennt man denselben entweder mit Wasser von dem schwer löslichen Paraldehyd, oder lässt letzteren ausfrieren, sammelt die ausgeschiedenen Krystalle, presst bei niederer

Temperatur den anhaftenden, flüssig gebliebenen Aldehyd ab und unterwirft hierauf die Krystalle einer sorgfältigen Destillation. Würde man das unreine Gemisch rectificiren, so würde wieder ein namhafter Theil des Paraldehyds in den gewöhnlichen Aldehyd rückverwandelt. Das Verfahren des Ausfrierens und Rectificirens ist so oft zu wiederholen, bis die Gesammtmenge des Präparates bei 124° abdestillirt.

Eigenschaften.

Der reine Paraldehyd ist eine farblose, in etwa 10 Theilen Wasser lösliche, bei + 10° C. krystallisirende, bei 124° siedende Flüssigkeit, vom specifischen Gewichte 0·998. Mit Alkohol und Aether mischt er sich in jedem Verhältnisse. Die kalt gesättigte, neutral reagirende, wässerige Paraldehydlösung trübt sich beim Erwärmen und scheidet bei 100° etwa die Hälfte des gelösten Paraldehyds ab. Der Geruch desselben ist weniger stechend als der des Aldehyds, der Geschmack ist brennend.

Der Paraldehyd bildet keine besonderen Verbindungen und hat keine eigenthümlichen Derivate, er zeigt die Reactionen des Aldehyds. Bei der Destillation für sich geht er theilweise, bei Anwesenheit von Säuren, insbesondere von auch nur wenig Schwefelsäure vollständig in gewöhnlichen Aldehyd über. Er muss vor Licht geschützt werden, da er unter dessen Einfluss Sauerstoff aufnimmt.

Die Reinheit des Präparates ergibt sich aus seinem constanten Siedepunkte, aus der Fähigkeit, bei + 4°—5° C. zu krystallisiren, in wässeriger Lösung sich beim Erwärmen zu trüben und aus der neutralen Reaction der letzteren. In einer 5 procentigen mit Salpetersäure angesäuerten Lösung bewirkt er, mit Silbernitrat versetzt, keine Ausscheidung von Chlorsilber.

Findet die Einwirkung der Schwefelsäure unter 0° statt, so geht der Aldehyd in eine zweite polymere Modification in Metaldehyd über, einen schön krystallisirenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether schwer löslichen Körper, der bei 100° langsam, bei 110—112° schnell, unter theilweiser Rückbildung in Aldehyd sublimirt, ohne vorher zu schmelzen.

Die Reactionsfähigkeit des Par- und Metaldehyds ist geringer als die des Aldehyds. Kalilauge, Ammoniak, saures schwefligsaures Kalium, salpetersaures Silber wirken nicht auf sie ein.

Wird Aldehyd mit wenig Chlorzink und einigen Tropfen Wasser oder mit einer gesättigten Lösung von Kaliumacetat einige Zeit auf 100° erhitzt, so verwandelt er sich unter Abspaltung von Wasser in Crotonaldehyd C_4H_6O, eine bei 104—106° siedende farblose Flüssigkeit $2\,C_2H_4O = H_2O + C_4H_6O$.

Beim Einleiten von Chlor in gut abgekühlten Aldehyd entsteht als Hauptproduct Butylchloral $C_4H_5Cl_3O$, eine dem Chloral ähnlich riechende ölige Flüssigkeit, die bei 165° siedet und mit Wasser sich zu einem krystallinischen Hydrat vereinigt.

Mit Aethylalkohol vereinigt sich der Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher beim Erwärmen unter Abspaltung von Wasser zu Acetal, Aethylidendiaethyläther $C_6H_{14}O_2 = H_3CCH(OC_2H_5)_2$, einer farblosen, ätherisch riechenden Flüssigkeit, vom specifischen Gewichte 0·821 bei 21° C., die bei 104—106° siedet, von Säuren bei Gegenwart von Wasser in Aldehyd und Alkohol gespalten wird und dann auf Zusatz von Natronlauge und Jodlösung die Jodoformreaction gibt, gegen Aetzalkalien aber ziemlich beständig ist, weshalb die wässerige Acetallösung mit Natronlauge und Jodlösung eine klare Flüssigkeit gibt. An diesem Verhalten lässt sich das Acetal qualitativ erkennen. Das Acetal findet sich im Vorlaufe der Spiritusfabriken und ist ein Nebenproduct bei Darstellung des Aldehyds, mittelst Braunstein und Schwefelsäure.

Alle oxydirend wirkenden Körper verwandeln den Aldehyd in Essigsäure, ätzende Alkalien zersetzen ihn unter Bildung von Aldehydharzen.

Allgemeiner Charakter der Aldehyde.

Der Aldehyd ist der Repräsentant einer grossen Zahl organischer Verbindungen, die in der Mitte zwischen den primären einatomigen Alkoholen und den einbasischen organischen Säuren stehen und die sie kennzeichnende Gruppe COH

(Aldehydgruppe) enthalten, welche unter dem Einflusse nascirenden Wasserstoffes in die einwerthige Alkoholgruppe CH_2OH, aber unter Aufnahme von Sauerstoff in die einwerthige, die organischen Säuren charakterisirende Carboxylgruppe $COOH$ verwandelt wird. Das charakteristische Merkmal der aldehydartigen Verbindungen liegt darin, dass sie einerseits in Alkohole, anderseits in Säuren verwandelt werden können.

Den Aldehyden sind bestimmte Reactionen eigenthümlich, an welchen sie sich erkennen lassen.

1. Bringt man Aldehyde mit einer schwach ammoniakalischen Silberlösung zusammen, so scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, metallisches Silber aus. während das Ammoniumsalz der aus dem Aldehyd gebildeten Säure in Lösung bleibt. War der Aldehyd in Wasser gelöst, so erscheint das Silber in Gestalt eines zusammenhängenden, an den Gefässwandungen anhaftenden Silberspiegels.
2. Schüttelt man Aldehyde mit gesättigten wässerigen Lösungen von sauren schwefligsauren Alkalien, so bilden sie damit krystallinische Doppelverbindungen, aldehydschwefligsaure Salze.
3. Mit Ammoniak bilden die meisten Aldehyde unter starker Wärmeentwicklung krystallinische Verbindungen, Aldehydammoniake.
4. Durch Einwirkung von Alkalien verwandeln sich viele Aldehyde in braune, noch nicht näher gekannte harzartige Körper, Aldehydharze.
5. Fuchsinschweflige Säure färbt sich mit Aldehyden (Chloralhydrat ausgenommen) beim Schütteln in der Kälte rothviolett. (Bei den aromatischen Aldehyden tritt die Rothfärbung nur langsam ein, einige Ketone bewirken, allerdings nur langsam, auch diese Färbung. Zuckerarten zeigen keine Einwirkung.

   Die Lösung von fuchsinschwefliger Säure stellt man sich derart her, dass man 20 Cubikcentimeter saure schwefligsaure Natriumlösung vom specifischen Gewichte 1·27 mit 1000 Cubikcentimeter wässeriger Fuchsinlösung (aus 1 Theil Fuchsin in 1000 Theilen Wasser hergestellt) mischt und nach einer Stunde 10 Cubikcentimeter reine concentrirte Salzsäure zusetzt. Die farblose Lösung ist in einer wohlverschlossenen Flasche zu bewahren.
6. Sehr intensive Färbungen treten bei Einwirkung von Aldehyd auf Diazobenzolsulfosäure auf. Man löst 1 Theil krystallisirte Diazobenzolsulfosäure in etwa 60 Theilen kaltem Wasser und wenig Natronlauge (bis zur alkalischen Reaction) und setzt die Aldehydlösung zu. Nach 10—20 Minuten tritt eine rothviolette, dem Fuchsin ähnliche Färbung auf. Diese Reaction geben direct jene Aldehyde, die gleichzeitig reducirend wirken, wie der Acetaldehyd, der Traubenzucker. Setzt man aber der Probeflüssigkeit einige Körnchen Natriumamalgam zu, so tritt bei allen Aldehyden, welche in alkalischer Lösung beständig sind (wie der Acet-, Valeral-, Oenanth-, Benzaldehyd, das Furfurol, Glyoxal), die Reaction auf. Chloral und Benzoin geben diese Reaction nicht. Aceton und Acetessigäther liefern bei gleicher Behandlung eine dunkelrothe Farbe, ohne den charakteristischen violetten Ton. Ebenso verhalten sich Phenol, Resorcin und Brenzcatechin bei Gegenwart von überschüssigem Alkali, welches den Zweck hat, die Bildung von Azofarbstoffen zu verhindern.

Gewinnung. Aceton, Dimethylketon, H_3CCOCH_3. Spiritus seu Liquor pyroaceticus. Alkohol Aceti. Diese, auch unter dem Namen Mesitalkohol, Mesitgeist bezeichnete Verbindung kommt im Harne Fieberkranker, insbesondere in dem der Diabetiker vor, bildet sich bei der trockenen Destillation des Holzes und findet sich daher im rohen Holzgeist Holzessig. Auch andere kohlenstoffreiche Stoffe liefern bei der trockenen Destillation, wenn diese unter Zusatz von Kalk ausgeführt wird, Aceton, so z. B. Weinsäure, Citronsäure, Kohlehydrate. Als Nebenproduct wird Aceton bei der Darstellung des Anilins aus Nitrobenzol mittelst Eisen und Essigsäure und darauf folgender Destillation mit Kalk gewonnen. Zur Darstellung benützt man die essigsauren Verbindungen des Baryums, Calciums oder Bleies (letztere vermengt mit Kalk), welche in gläsernen oder

eisernen Retorten, die mit einer guten Kühlvorrichtung verbunden sind, bis zur Rothgluth erhitzt werden. Da das Aceton bei Rothgluth unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Brandölen zersetzt wird, ist auf die Einhaltung schwacher Rothgluth Rücksicht zu nehmen. Das am leichtesten zersetzbare Barytsalz liefert ein beinahe reines Product, das Kalk- und Bleisalz fordern höhere Temperaturen und geben gleichzeitig brenzliche Oele. Das Barytsalz liefert 15, das Bleisalz 9—10 Procente Ausbeute an Aceton.

Um das durch Destillation dargestellte oder aus anderen Quellen stammende rohe Aceton zu reinigen, setzt man, im Falle Essigsäure vorhanden ist, demselben Kalk zu, schüttelt mit Thierkohle aus und filtrirt über nasse Filter, auf welchen die brenzlichen Oele zurückbleiben, trocknet das Filtrat über Chlorcalcium und rectificirt es aus dem Wasserbade.

Ganz reines Aceton lässt sich nur gewinnen, wenn man das rectificirte Destillat mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium durch Schütteln in eine krystallisirte Verbindung überführt, die Krystalle abpresst, mit Alkohol und Aether wäscht, trocknet und dann wieder mit einer concentrirten Sodalösung zerlegt, der Destillation unterwirft. Würde man die krystallinische Verbindung für sich destilliren, so erhielte man nur brenzliche Producte. Das Destillat muss mit Chlorcalcium entwässert, der Rectification unterworfen werden.

Eigenschaften.

Das Aceton ist eine farblose, wasserhelle, angenehm riechende, in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit, von brennendem, an Pfefferminze erinnerndem Geschmack, von 0·8008 specifischem Gewicht bei 15°, siedet bei 56°, wird bei — 15° noch nicht fest. Es löst, ähnlich dem Alkohol, im Wasser unlösliche Harze, Farbstoffe, Fette, Kampfer, auch Schiessbaumwolle auf.

Das Aceton bildet, ähnlich den Aldehyden, mit den Bisulfiten der Alkalien in perlmutterglänzenden Schüppchen krystallisirende Verbindungen, die leicht im Wasser, weniger in Alkohol löslich sind. Bei der Oxydation liefert das Aceton Essigsäure neben Ameisensäure, letztere wird jedoch weiter zur Kohlensäure und Wasser oxydirt. Mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung zusammengebracht, gibt es Isopropylalkohol $(CH_3)_2CHOH$ neben Pinakon (Hexylenglykoll) $(CH_3)_4(COH)_2$, eine in quadratischen Tafeln aus Wasser krystallisirende Masse.

Starke Mineralsäuren, ferner Aluminiumchlorid, ätzende Alkalien, Aetzkalk spalten bei gelindem Erwärmen aus zwei oder mehreren Molecülen Aceton Wasser ab und erzeugen kohlenstoffreichere Condensationsproducte, das Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ (aus 2 Molecülen Aceton — H_2O), eine pfefferminzartig riechende, bei 130° siedende Flüssigkeit, das Phoron $C_9H_{14}O$ (3 Molecüle Aceton — $2H_2O$), das in farblosen prismatischen Krystallen erhalten wird, die bei 28° schmelzen und bei 196° sieden; das Mesitylen C_9H_{12} (aus 3 Molecülen Aceton — $3H_2O$), ein farbloses, bei 163° siedendes Oel.

Bleibt mit Ammoniakgas gesättigtes Aceton einige Zeit stehen, so bilden sich die Acetonbasen Diacetonin $C_6H_{11}ONH_2$, Triacetonin $C_9H_{18}O_2NH$. Mit Chloroform verbindet sich das Aceton bei Gegenwart von festem Aetzkali zu Aceton-Chloroform, farblose, in Wasser unlösliche, bei 96° schmelzende Krystalle.

Die Reinheit des Acetons ergibt sich aus dem richtigen specifischen Gewicht 0·8008 bei 15° C., aus dem Siedepunkt bei 56°, aus der vollkommenen Flüchtigkeit, der neutralen Reaction und klaren Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether, endlich aus dem Nichtfeuchtwerden von frisch geglühtem kohlensaurem Kalium oder Chlorcalcium, wodurch auf einen Wassergehalt geprüft wird.

Nachweis von Aceton.

Zum Nachweise von Aceton dienen mehrere Verfahren. Man versetzt die auf Aceton zu prüfende Flüssigkeit mit Kalilauge und sodann mit Jodjodkaliumlösung bis zur eben noch verschwindenden Gelbfärbung, es tritt sofort oder nach wenigen Minuten eine Ausscheidung von Jodoform auf, das an seinem Geruche, an der Fähigkeit, beim Erhitzen der Probe sich mit den Wasserdämpfen zu verflüchtigen und in den kälteren Stellen eines längeren Reagensrohres sich krystallinisch abzu-

setzen, zu erkennen ist. Wäre gleichzeitig Alkohol in der Probeflüssigkeit vorhanden, so muss, da auch letzterer bei Gegenwart von Kali Jodoform bildet, Ammoniak und Jodjodammonium statt Kalilauge verwendet werden. Das Jodoform kann aus den wässerigen Lösungen durch Ausschütteln mit alkoholfreiem Aether von der wässerigen Lösung getrennt, durch Verdunsten des Aethers krystallinisch gewonnen und dem Gewichte nach bestimmt werden. Bei Prüfung von Gemischen von Aceton- und Methylalkohol ist es behufs Erlangung übereinstimmender Resultate nothwendig, so mit Wasser verdünnte Flüssigkeiten anzuwenden, dass der Acetongehalt nur 1—1·5 Procent beträgt. Das ausgeschiedene Jodoform enthält in solchen Fällen theerige Substanzen beigemengt. Noch ist zu beachten, dass die Jodoformbildung auch mit Aldehyd eintritt und dass auch viele andere Substanzen unter den gleichen Reactionsverhältnissen Jodoform bilden. Eine zweite Acetonprobe ist die von Reynolds Gunning. Aceton hat die Fähigkeit, bei Gegenwart von Alkali Quecksilberoxyd in Lösung zu halten. Wird Quecksilberchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat versetzt, bis das Gemenge stark alkalisch reagirt, und dann die acetonhältige Flüssigkeit hinzugemischt, die Mischung stark geschüttelt, so erweist sich die klar abfiltrirte Flüssigkeit, wenn sie Aceton enthält, quecksilberhältig und scheidet auf Zusatz von Zinnchlorür zur angesäuerten Lösung Quecksilberchlorür oder eine schwarze Fällung von metallischem Quecksilber ab. Durch vorsichtiges Schichten mit Schwefelammonium bildet sich in einer Probe der klar abfiltrirten Flüssigkeit eine schwarze Fällung von Schwefelquecksilber. Zur Beurtheilung der Beweiskraft dieser Reaction ist anzuführen, dass Quecksilberchloridlösungen in mehr als 6000facher Verdünnung durch Kalilauge nicht mehr gefällt werden, dass aber in solchen verdünnten Lösungen durch Zinnchlorür sowohl, als durch Schwefelwasserstoff noch Quecksilber nachzuweisen ist.

Wird einer acetonhältigen Flüssigkeit sehr verdünnte Nitroprussidnatriumlösung und etwas Natronlauge zugesetzt, so tritt eine rothbraune Färbung ein, die nach der Neutralisation mit Essigsäure in Purpurroth übergeht. Acetessigäther und Aldehyd verhalten sich im Wesentlichen ebenso, aber bei Acetessigäther geht die braunrothe Färbung, beim Ansäuern mit Essigsäure in eine dunkelgelbe, beim Verdünnen strohfarbene Nuance über. Ist die Reaction durch Aldehyd veranlasst, so blasst die Färbung durch Essigsäure ab und geht beim Erhitzen in Grün über. Indol färbt sich mit Nitroprussidsalz und Kalilauge tief schmutzigbraun, beim Ansäuern mit Essigsäure schön azurblau. Kreatinin gibt mit demselben Reagens, je nach der Concentration, eine mehr oder weniger intensivrothe Färbung, die beim Ansäuern in Grüngelb umschlägt. Wird Nitroprussidnatrium und Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak anstatt fixem Alkali der Probeflüssigkeit zugesetzt, so färbt sich bei Gegenwart von Aceton dieselbe allmälig, schneller beim Schütteln mit Luft oder beim Versetzen mit einer starken Säure (wobei aber die Mischung alkalisch bleiben muss), erst rosenroth, dann mehr oder weniger dunkelviolett, weinroth. Beim Erwärmen verschwindet die Färbung, beim Erkalten tritt sie wieder hervor, beim Kochen schlägt sie in Grünblau um. Dieses Farbenspiel schliesst eine Verwechslung mit Sulfiden aus, die mit Nitroprussid eine ähnliche Reaction geben. Kreatinin gibt diese Probe überhaupt nicht. Dagegen verhält sich Parakresol zu diesem Reagens wie Aceton. Liegen dunkler gefärbte Flüssigkeiten zur Probe vor, so ist dieses Verfahren directe überhaupt nicht anwendbar.

In Flüssigkeiten, Harn etc.

Sollen Flüssigkeiten, wie z. B. Harn, auf Aceton geprüft werden, so ist, um verlässlichere Resultate zu erhalten, es geboten, dieselben der Destillation zu unterziehen und die erst übergehenden Antheile, etwa 5—10 Cubikcentimeter von 100 Flüssigkeit, für sich aufzusammeln.

Charaktere der Acetone.

Das Aceton ist der Repräsentant einer Gruppe organischer Verbindungen, die sich dadurch charakterisiren, dass sie aus zwei einwerthigen Kohlenwasserstoffresten bestehen, die durch die zweiwerthige Carboxylgruppe CO zusammengehalten werden.

Sind die Kohlenwasserstoffreste in den Ketonen die gleichen, so nennt man sie einfache, sind sie verschieden, gemischte Ketone. Das Aceton kann als Beispiel für erstere, das Methylbutyral $H_3C\,CO\,C_3H_7$ für letztere dienen.

Die Ketone stehen in enger Beziehung zu den Aldehyden, sie unterscheiden sich von diesen nur dadurch, dass in der Aldehydgruppe COH der Wasserstoff bei den Ketonen durch einen Kohlenwasserstoff ersetzt ist. So wie die Aldehyde als erste Oxydationsproducte der primären Alkohole aufzufassen sind, stellen sich die Ketone als die ersten Oxydationsproducte der secundären Alkohole dar, die in der That bei vorsichtiger Oxydation in Ketone verwandelt werden, welch letztere sich wieder durch nascirenden Wasserstoff in secundären Alkohol zurückführen lassen. Während die Aldehyde durch Sauerstoffaufnahme in eine Säure übergehen, spalten sich die Acetone unter dem Einflusse energischerer Oxydationsmittel mindestens in zwei Säuren, wobei die Carboxylgruppe CO mit dem einen Kohlenwasserstoffrest in Verbindung bleibt, wogegen der andere Kohlenwasserstoffrest für sich oxydirt wird. Bei gemischten Ketonen bleibt die Carboxylgruppe stets bei dem kohlenstoffärmeren Rest; es liefern daher methylhältige Ketone stets Essigsäure als das eine Oxydationsproduct.

Ammoniak wirkt auf die Ketone schwieriger ein, als auf die Aldehyde; während diese directe sich verbinden, erfolgt bei jenen die Verbindung unter Wasserabspaltung, wobei 2 bis 3 Molecüle Keton auf ein Molecül Ammoniak sich betheiligen, die Bildung von Acetonbasen. Aldehyde vereinigen sich mit Hydroxylamin unter Ausscheidung von Wasser zu Aldoximen, die sich nicht unzersetzt destilliren lassen; die Acetone bilden unter denselben Reactionsverhältnissen Acetoxime, die leicht flüchtige, meist feste Körper darstellen. Mit Cyanwasserstoff vereinigen sich die Aldehyde zu Nitrilen der Alkoholsäuren, die Ketone zu Nitrilen der Oxysäuren. Auch mit Phenylhydracin verbinden sich sowohl Aldehyde, wie Ketone, unter Wasserabspaltung zu krystallisirbaren Verbindungen.

Dass auch fuchsinschweflige Säure und Diazobenzolsulfosäure analoge Reactionen mit Ketonen, wie mit Aldehyden geben, ist bereits erwähnt, vergl. pag. 256.

Chloralum. Chloralum hydratum, s. hydricum. Chloral, Chloralhydrat.

$Cl_3C\,COH$. Molec.-Gew. 147·0; $Cl_3C\,CH^{OH}_{OH}$; Molec. Gew. 164·97.

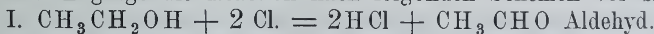
Das Chloral stellt sich als Aldehyd dar, in welchem die drei Wasserstoffatome des Methyls durch Chlor ersetzt sind, ist also Trichloracetaldehyd.

Es lässt sich jedoch durch directe Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd nicht darstellen, weil die hiebei gebildete Salzsäure auf den Aldehyd wasserentziehend wirkt und Condensationsproducte entstehen. Wird aber diese Wirkung dadurch verhindert, dass man die entstehende Säure sofort durch Bindung unwirksam macht, so lässt sich auch aus Aldehyd Chloral gewinnen. Bildungsweisen.

Von den verschiedenen Bildungsweisen des Chlorals wird zu dessen Darstellung nur die vollständige Sättigung des mindestens 95 Volumenprocente enthaltenden Alkohols mit trockenem Chlorgas oder das Erhitzen von Trichloracetal mit concentrirter Schwefelsäure benützt.

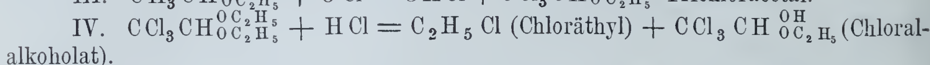
Für die Entstehungsweise des Chlorals bei Einwirkung von Chlor auf Alkohol lassen sich verschiedene Reactionen aufstellen. Am wahrscheinlichsten verläuft die Einwirkung derart, dass zunächst aus einem Molecül Alkohol 2 Wasserstoffatome unter Bildung von Salzsäure austreten und Aldehyd entsteht, der mit 2 Molecülen Alkohol unter Wasseraustritt sich zu Acetal verbindet. Bei weiterer Einwirkung von Chlor entsteht unter abermaliger Bildung von Salzsäure Trichloracetal, das schliesslich unter Einwirkung von Salzsäure in Chloralalkoholat, Chloralhydrat und Chloräthyl verwandelt wird.

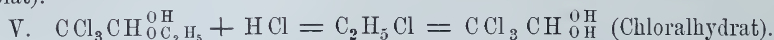
Darnach ginge die Reaction nach folgenden Schemen vor sich:


I. $CH_3CH_2OH + 2\,Cl. = 2HCl + CH_3CHO$ Aldehyd.


II. $CH_3CHO + 2\,(C_2H_5OH) = H_2O + CH_3CH<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ Acetal.


III. $CH_3CH^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + 6\,Cl = 3\,HCl + CCl_3CH^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ Trichloracetal.


IV. $CCl_3CH^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + HCl = C_2H_5Cl$ (Chloräthyl) $+ CCl_3CH^{OH}_{OC_2H_5}$ (Chloralalkoholat).


V. $CCl_3CH^{OH}_{OC_2H_5} + HCl = C_2H_5Cl = CCl_3CH^{OH}_{OH}$ (Chloralhydrat).

Darstellung. Die Darstellung des Chlorals geschieht vortheilhaft nur im Fabriksbetrieb. Man leitet einen langsamen, aber ununterbrochenen Strom trockenen Chlorgases in Alkohol von etwa 96 Volumenprocenten, unter guter Abkühlung so lange ein, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff, das mit anderen Umsetzungsproducten gemengt und deshalb entsprechend condensirt wird, nachlässt; gegen Ende der Operation wird auf 60—70° erwärmt. 60—75 Kilogramme Alkohol, die gewöhnlich in Arbeit genommen werden, erfordern 14tägiges Einleiten von Chlorgas, bis die vollständige Sättigung erreicht ist. Ist die Einwirkung beendet, so bildet sich nach dem Erkalten eine krystallinische Masse, die der Hauptmenge nach Chloralalkoholat neben etwas Chloralhydrat ist. Das Rohproduct wird in einem innen verbleiten, kupfernen Destillirapparat, der mit einem Rückflusskühler verbunden ist, so lange über einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure erwärmt, als noch chlorwasserstoffsaure Dämpfe entweichen. Man hebt hierauf das über der Schwefelsäure angesammelte Chloral ab und unterwirft es über kohlensaurem Calcium der Rectification.

Wie bereits obige Reactionsschemen ersehen lassen, entstehen neben Chloral auch Nebenproducte, Chloräthyl, und aus diesen durch secundäre Processe, Aethylen und Aethylidenchlorid $C_2H_4Cl_2$, Trichloräthan $C_2H_3Cl_3$, Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$, Trichloressigsäure CCl_3COOH, Chlorkohlenoxyd u. s. w.

Eigenschaften des Chlorals. Das Chloral bildet ein farbloses dünnes Oel, vom specifischen Gewichte 1·502 bei 18°, siedet bei 94·4° (nach Kopp bei Normalbarometerstand bei 99·6°), besitzt einen eigenthümlichen, süsslichen, scharf stechenden Geruch, schmeckt bitter und wirkt scharf auf die Haut, reagirt neutral und bewirkt mit Silbernitrat keine Fällung; in Wasser und in Alkohol löst es sich unter Bildung additioneller Verbindungen, es löst sich auch in Aether und in Olivenöl. In absolut reinem Zustande bleibt es flüssig. Bei längerer Aufbewahrung, namentlich bei Gegenwart von Wasser oder beim Schütteln mit dem mehrfachen Volum concentrirter Schwefelsäure, tritt Polymerisirung ein, es bildet sich eine porzellanartige, weisse, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse, die bei der Destillation sich wieder in gewöhnliches Chloral verwandelt, durch rauchende Salpetersäure zu Trichloressigsäure oxydirt, durch Alkalien in Ameisensäure und Chloroform gespalten wird. Diese Spaltung geht auch das gewöhnliche Chloral unter dem Einflusse wässeriger Alkalien ein. Alkoholische Lösungen von Alkalien geben mit Chloral Ameisensäure und Chloroform, beziehungsweise dessen Umsetzungsproduct, Chlorkohlenoxyd.

In seinem sonstigen Verhalten gleicht das Chloral dem Aldehyd. Es verbindet sich mit Ammoniak, mit Bisulfiten der Alkalien, reducirt ammoniakale Silberlösungen, durch nascirenden Wasserstoff wird es zunächst in Aldehyd überführt. Es bildet mehrere Verbindungen mit Schwefelwasserstoff, und in wässeriger Lösung mit Schwefelammonium behandelt, gibt es erst eine rothe, dann braun werdende Flüssigkeit. Das Chloral zeigt auch Reactionen gegen Ammine. Es verbindet sich direct mit Anilin, bei Zusatz von wenig Alkohol entstehen prachtvolle Prismen. Beim Kochen mit Wasser zerfällt die Verbindung und es entwickelt sich der penetrante Geruch nach Carbylamin, entstanden durch die Einwirkung des gebildeten Chloroforms auf Anilin. Mit Blausäure gibt es Chloralcyanhydrat $CCl_3CH<^{OH}_{Cy}$, das mit Salzsäure in Trichlormilchsäure $CCl_3CH^{OH}_{COOH}$ und Ammoniak unter Betheiligung von 2 Molecülen Wasser zerlegt wird. Das Chloral besitzt auch die Fähigkeit, mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Substitutionsproducten unter Wasserausscheidung Verbindungen einzugehen.

In den Organismus eingeführt, findet es sich theilweise im Harn in Form einer eigenthümlichen, noch nicht näher untersuchten Säure $C_7H_{12}Cl_2O_6$(?), der Urochloralsäure.

Zu arzneilichen Zwecken wird weniger das Chloral und das Chloralalkoholat, die auf den Organismus anders wirken, sondern nur das Chloralhydrat verwendet.

Das **Chloralhydrat** $CCl_3CH^{OH}_{OH}$ Trichloräthylidenglykoll wird dargestellt, indem man das reine Chloral (100 Theile) mit Wasser (12 Theilen) zusammenmischt und das auf etwa 50° erwärmte Gemisch erkalten lässt. Bei etwa 30° scheiden sich lockere Krystalle aus, giesst man den noch flüssigen Theil ab, so erstarrt er alsbald zu einer dichten krystallinischen Masse. Wohl ausgebildete Krystalle erhält man durch Umkrystallisiren, wobei die Nebenproducte der Chloralbereitung, Aethylen- und Aethylidenchlorid, wohl auch Chloroform etc., als Lösungsmittel benützt werden. Darstellung des Chloralhydrats.

Das Chloralhydrat kommt in krystallinischen Platten und in wohl ausgebildeten Rhomboëder ähnlichen Krystallen vor, die unter Verbreitung eines stechenden Geruches schmelzen, aber auch bei gewöhnlicher Temperatur einen schwachen stechenden Geruch besitzen. In Wasser löst sich das Chloralhydrat unter Wärmebindung zu einer schwach sauer reagirenden, unangenehm bitteren, etwas ätzenden Flüssigkeit auf. Auch Alkohol und Aether, in der Wärme Petroleumäther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff geben Lösungen, die neutral reagiren. Eigenschaften.

Die Angaben über Schmelz- und Siedepunkt des Chloralhydrats sind schwankend. Der erstere wurde bei 49—53°, bei 51—52° und bei 56—58° gefunden, der letztere zwischen 95—99°. Die deutsche und österreichische Pharmacopoe normiren den Schmelzpunkt auf 58°. Wird das Chloralhydrat zum Sieden erhitzt, so zerfällt es in Wasser und Chloral. Die entweichenden Dämpfe sind im Gegensatze zum Alkoholat nicht entzündbar.

Gegen Oxydationsmittel, gegen Ammoniak, Bisulfite, Blausäure etc., verhält sich das Chloralhydrat, wie das gewöhnliche Chloral. Mit Kampher zusammengerieben, gibt es eine Flüssigkeit von der Consistenz des Glycerins, die durch Wasser wieder in ihre Componenten zerlegt wird; mit Pfefferminzöl gibt es eine rothe Färbung. Beim längeren Aufbewahren entwickelt es wenig Chlorkohlenoxyd. In wässeriger Lösung vermittelt es eine grössere Löslichkeit vieler Alkaloide, des Atropins, Chinins, Morphins, Strychnins, auch der Carbolsäure, dessen Geruch abgeschwächt wird. Blut entwickelt auch nach längerer Digestion kein Chloroform und auch im Harne findet sich unverändertes Chloral neben Urochloralsäure.

Die wässerige Lösung des Chloralhydrats wird bei Abwesenheit von Verunreinigungen durch salpetersaures Silber nicht getrübt. Auf Zusatz von Ammoniak findet eine schwache Reduction des Silbersalzes statt, die Flüssigkeit färbt sich von gelb bis braun, bei grösserem Mengenverhältnisse der aufeinander wirkenden Körper und beim Erwärmen findet die Ausscheidung von metallischem Silber statt. Die mit Schwefelsäure angesäuerte wässerige Chlorallösung wirkt auf übermangansaures Kalium nicht ein, die dadurch hervorgerufene Rosafärbung hält bei einem reinen Präparate mehrere Stunden an. Reactionen und Nachweis des Chloralhydrats.

Beim qualitativen Nachweis des Chlorals ist als Identitätsprobe dessen Zerlegung in Ameisensäure und Chloroform vorzunehmen. Sie kann mit Alkalien oder mit Magnesiumoxyd bewirkt werden, $Cl_3C\,CH^{OH}_{OH} + HOK = Cl_3CH + HCOOK + H_2O$. Ameisensäure und Chloroform sind sodann durch ihre specifischen Reactionen nachzuweisen.

Behufs Nachweis des Chloralhydrats unterwirft man das flüssige Untersuchungsobject, wenn erforderlich, nach genügender Verdünnung mit Wasser der Destillation. Sollte das Untersuchungsobject alkalisch oder sauer reagiren, so ist es zuvor mit Weinsäure oder kohlensaurem Magnesium oder Calcium zu neutralisiren. Das in's Destillat übergegangene Chloralhydrat wird durch etwa ein halbstündiges Kochen mit Magnesiumoxyd am Rückflusskühler in Chloroform und ameisensaures Magnesium zerlegt. Ersteres wird abdestillirt und das Destillat mit weingeistiger Kalilösung unter Zusatz von etwas schwefelsaurem Anilin gekocht, wobei, wenn Chloroform in demselben

enthalten war, sich der höchstwiderliche betäubende Carbylamingeruch entwickelt. Der Destillationsrückstand enthält das ameisensaure Magnesium in Lösung, diese wird vom überschüssig vorhandenen Magnesiumhydroxyd abfiltrirt, auf ein kleines Volumen eingedampft und dann im Rückstand die Ameisensäure nachgewiesen. (Vergl. pag. 111.)

An Stelle der Destillation kann auch das Ausschütteln mit alkoholfreiem Aether treten, wenn Flüssigkeiten vorliegen, die aus Aether keine anderen, insbesondere färbenden Substanzen abgeben. Zum qualitativen Nachweis kann auch das Verhalten des Chloroforms oder des Chlorals zu Naphtol bei Gegenwart von starker Kalilauge benützt werden. Löst man eine sehr geringe Menge Naphtol in concentrirter Kalilauge, setzt wenige Cubikcentimeter des chloroform- oder chloralhältigen Destillates zu, und erwärmt auf etwa 50°, so erhält man eine sehr schön blau gefärbte Flüssigkeit; beim Stehen an der Luft geht die Farbe in Grün und dann in Braun über. Säuren scheiden daraus einen ziegelrothen Niederschlag ab. Soweit beobachtet, kommt diese Reaction nur dem Chloroform zu. Versetzt man 1 Cubikcentimeter einer wässerigen Lösung von Chloralhydrat, die auch nur 0·1 Milligramm des letzteren enthält, mit 0·5 Grammen Resorcin und fügt dann 5 Tropfen Natronlauge zu, so erhält man beim kräftigen Sieden des Gemisches eine gelbrothe Flüssigkeit, welche eine prachtvolle, gelbgrüne Fluorescenz zeigt. Liegen gefärbte Flüssigkeiten zur Probe vor, so müssen dieselben, wenn nicht durch Destillation gereinigt, mittelst Thierkohle entfärbt werden.

Reinheitsproben. Das zum arzneilichen Gebrauche bestimmte Chloralhydrat soll nur in lockeren, farblosen, trockenen Krystallen, die an der Luft nicht feucht werden, vorliegen, sich in Wasser rasch lösen, ohne dabei ölige Tropfen (von langsamer löslichem Chloralalkoholat) auszuscheiden. Die wässerige Lösung darf nur schwach sauer, die alkoholische soll neutral reagiren und mit Salpetersäure angesäuert durch Silberlösung nicht getrübt werden (von freier Salzsäure oder auf Silber reagirenden Chlorverbindungen). Das Chloralhydrat soll bei 56—58° schmelzen und auf Platinblech erhitzt, sich ohne Rückstand verflüchtigen, ohne dass die entweichenden Dämpfe sich entzünden (Chloralalkoholat). Mit reiner concentrirter Schwefelsäure vermischt, muss sich an der Oberfläche der Säure Chloral abscheiden, ohne dass eine Bräunung (verursacht durch fremde Chlorverbindungen oder durch Chloralalkoholat) eintritt.

Als Controle für die Reinheit dient auch die quantitative Werthbestimmung des Chloralhydrats, die sich auf die Zersetzung desselben durch Natronlauge in ameisensaures Salz und Chloroform gründet. Man zerlegt zu dem Ende das Chloral mit einem abgemessenen überschüssigen Volum Normalnatronlauge und titrirt darauf mit Normalsäure zurück. So viele Cubikcentimeter der letzteren weniger verbraucht wurden, als Normalnatron zugesetzt worden sind, kommen als Ameisensäure oder als deren äquivalente Menge Chloralhydrat in Rechnung. Ein Molecül Chloralhydrat = 165·5 Gewichtstheile sättigt durch Bildung von Ameisensäure (46 Gewichtstheile) 1 Molecül Natriumhydroxyd = 40 Gewichtstheile. Somit zeigt jedes Cubikcentimeter Normalnatronlösung 165·5 Gewichtstheile Chloralhydrat oder 193·5 Chloralalkoholat an. Die Zehntelnormallösung selbstverständlich 16·55 von jenem und 19·35 Gramme von diesem.

Wägt man also 2 Gramme Chloralhydrat genau ab, löst es in wenig (1 Cubikcentimeter) Wasser und fügt 20 Cubikcentimeter Normalnatronlösung (0·040 $NaOH$ im Cubikcentimeter) zu, erwärmt etwa 20 — 30 Minuten und setzt dann Zehntelnormalsäure zu, bis die durch Lackmus blau gefärbte Lösung in roth umschlägt, so werden, wenn das Präparat vollkommen rein war, etwa 79 Cubikcentimeter der Zehntelnormalsäure erforderlich sein, um die neutrale Reaction herzustellen. Wäre das Präparat reines Chloralalkoholat, so würden 96·6 Cubikcentimeter Zehntelnormalsäure zur Neutralisation erfordert. 1 Gramm Chloralhydrat sättigt 6·04 Cubikcentimeter, 1 Gramm Chloralalkoholat 5·17 Cubikcentimeter Normalnatronlauge. 100 Theile Chloralhydrat liefern 27·79 Theile, 100 Chloralalkoholat 23·77 Theile Ameisensäure.

Crotonchloralhydrat.

Das Crotonchloralhydrat, richtiger Butylchloralhydrat $(C_3 H_4 Cl_3)\,CH^{OH}_{OH}$ war einige Zeit zur arzneilichen Anwendung empfohlen und wurde neben anderen Producten durch Einwirkung von Chlor auf anfänglich abgekühlten Acetaldehyd erhalten. Besser als Aldehyd eignet sich jedoch Paraldehyd zur Gewinnung des Butylchlorals. Nach der beendeten Reaction, die durch Erwärmen auf 100° zu fördern ist, erhält man eine dickliche, braun gefärbte Flüssigkeit, die sich in zwei Schichten theilt, von welchen die eine aus Wasser, Salzsäure und aus den in Wasser löslichen Bestandtheilen der unteren Schichte besteht, wird mit etwas Wasser gemischt und die ganze Mischung, nachdem man früher die Salzsäure durch Neutralisation mit kohlensaurem Kalk fast ganz entfernt hat, aus einem Oelbade, das auf 110° erwärmt zu halten ist, durch eingeleitete Wasserdämpfe überdestillirt. Aus dem Destillate scheidet sich das Butylchloralhydrat sofort in weissen, seideglänzenden Blättchen aus, die bei 78° schmelzen, leicht flüchtig sind (deren Dampf reizt zu Thränen), in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol sehr leicht sich lösen. Im Salzsäuregasstrom erhitzt, liefern sie reines Butylchloral, das sowohl mit Alkohol als auch mit Ammoniak, mit Blausäure etc. Verbindungen eingeht, durch Kalilauge in ameisensaures Kalium, Chlorkalium und Allylenchlorid zersetzt wird.

Acidum arsenicosum. Arsenige Säure. $As_2\,O_3$ Mol. Gew. 385·36.

Nach den Bestimmungen der Pharmacopoe soll die arsenige Säure in Stücken, nicht als Pulver bezogen werden, indem letzteres eine geringere Gewähr für die Reinheit der Waare bildet.

Das Arsentrioxid wird in grosser Menge hüttenmännisch durch Röstung arsenhältiger Erze aus dem dabei entwickelten Flugstaub, der in Giftcanälen oder in Kammern aufgesammelt wird, gewonnen, indem dasselbe in kesselartigen eisernen Gefässen resublimirt wird.

Das beim Rösten der Arsenkiese in den Giftfängen gesammelte, pulverige Arsentrioxyd kommt gewöhnlich unter dem Namen Giftmehl in den Handel.

Die sublimirte arsenige Säure, amorphes Arsentrioxyd, kommt im Handel als Arsenglas in Stücken vor, die an der Oberfläche meist weiss emailartig, an frischen Bruchflächen aber glasartig, mehr oder minder durchsichtig, zuweilen geschichtet und in einzelnen Schichten gelblich gefärbt erscheinen. Die auch äusserlich durchsichtigen, glasartig aussehenden Stücke, werden, von aussen nach innen zu vorschreitend, in eine undurchsichtige, milchweiss porzellanartige Masse verwandelt, die aus krystallisirtem Trioxyd besteht. Die gelbliche Färbung der arsenigen Säure ist meist durch beigemengtes Schwefelarsen veranlasst, kann aber auch von organischen Beimengungen verursacht sein, wie aus dem beim Sublimiren solcher Säure bleibenden, allerdings sehr geringen kohligen Rückstand gefolgert werden darf.

Eigenschaften.

Das Arsentrioxyd ist geruchlos, dessen Geschmack wird als schwach metallisch, süsslich bezeichnet. Im amorphen Zustande erhitzt, schmilzt es und verflüchtigt sich bei etwa 200°. Im krystallisirten Zustande verdampft es, ohne vorher zu schmelzen. Die Umwandlung der amorphen in die krystallinische Modification erfolgt in salzsaurer Lösung rascher als beim Aufbewahren. Wird die amorphe Modification in Salzsäure unter Erwärmen gelöst und dann erkaltet, so bemerkt man im Dunkeln ein blitzartiges Leuchten, das beim Umkrystallisiren der krystallinischen Modification nicht auftritt. Erwärmt man das krystallinische Trioxyd auf circa 200°, so geht es in das amorphe über. Das krystallinische Trioxyd tritt in 2 Krystallformen auf; in den Condensationscanälen findet man es in rhombischen Prismen, aus gesättigten Lösungen scheidet es sich in regulären Tetraëdern oder Octaëdern aus; in diesen Formen kommt es auch in der Natur vor.

Löslichkeitsverhältnisse.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse der arsenigen Säure in Wasser, lassen sich genaue Angaben nicht machen, sicher steht nur, dass die amorphe arsenige Säure löslicher ist, als die krystallisirte. Eine constante Löslichkeit lässt sich aus dem Grunde nicht beobachten, weil das Arsentrioxyd aus der amorphen in die krystallinische Modification, und umgekehrt, übergeht, man daher meist ein wechselndes

Gemisch von beiden vor sich hat. Nach in Buchner's Laboratorium angestellten Versuchen löst sich bei eintägiger Einwirkung 1 Theil krystallisirtes Arsentrioxyd in 335 Theilen Wasser von 15⁰, wogegen 1 Theil des amorphen Trioxyds nur 108 Theile Wasser erfordert. Bussy dagegen fand, dass 80 Theile kaltes Wasser 1 Theil der krystallinischen Modification lösen, während die amorphe nur 25 Theile fordert. Die deutsche Pharmacopoe fordert, dass sich das officinelle Präparat in 15 Theilen heissen Wassers vollständig auflöse. Sehr geringe Spuren von Salzsäure und auch von Phosphorsäure befördern die Löslichkeit des Arsentrioxyds in Wasser. Ob dasselbe in der Lösung als Arsenigsäurehydrat H_3AsO_3 enthalten sei, lässt sich nicht angeben, aus den Lösungen krystallisirt immer nur Anhydrid. Bemerkenswerth ist die Eigenschaft der arsenigsauren Lösungen, dass aus denselben, wenn ihnen Farbstoffe: Fernambuk, Indigcarmin, Curcuma, Lackmus, zugesetzt sind, die Säure in stark gefärbten Krystallen erhalten wird, während die Flüssigkeit fast farblos ist. Dieses grosse Bindungsvermögen der arsenigen Säure für Farbstoffe ist es, was derselben in der Färberei so ausgedehnte Anwendung verschafft. Aus ammoniakalen Lösungen der arsenigen Säure krystallisirt das Trioxyd in octoëdrischen Formen, denen aber auch prismatische Krystalle beigemengt sind, die aus arsenigsaurem Ammonium bestehen.

Der Dampf der arsenigen Säure riecht nicht knoblauchartig; tritt beim Erhitzen derselben dieser Geruch auf, so ist er durch die Gegenwart einer reducirenden Substanz bedingt, welche das Trioxyd in elementares Arsen verwandelt. Aber auch dieses zeigt den Knoblauchgeruch nur dann, wenn dessen Dampf mit der Luft in Berührung kommt.

Mit Schwefelarsen verunreinigte arsenige Säure entwickelt bei vorsichtigem Erhitzen vorzüglich Dämpfe von Schwefelarsen, weshalb das Anfangs gebildete Sublimat röthlichgelb gefärbt erscheint.

Das Arsenigsäurehydrat H_3AsO_3 kennt man für sich nicht. Die wässerige, sauer reagirende Lösung des Anhydrids wirkt aber schwach reducirend, absorbirt auch Sauerstoff aus der Luft und geht zum Theil in Arsensäure über. Vollständig erfährt sie diese Umwandlung durch die Halogene, Chlor, Brom, Jod, auch durch goldhältige Lösungen, aus welchen metallisches Gold gefällt wird, sowie durch sauerstoffreiche Säuren, Salpetersäure, Chromsäure, Uebermangansäure etc.

Salze der arsenigen Säure.

Von der arsenigen Säure kennt man eine Anzahl Salze — Arsenite — die sehr beständig sind. In den Orthosalzen sind so viele Metallaffinitäten enthalten, als 3 Wasserstoffatomen entsprechen, Ag_3AsO_3, $Ca_3(AsO_3)_2$, neben denselben gibt es aber auch Metasalze, z. B. $KAsO_2$; $Ca(AsO_2)_2$; sowie Diarsenite $Ca_2As_2O_5$ und noch andere von sehr complicirter Zusammensetzung. Von den Arseniten sind nur die mit Alkalimetallen gebildeten in Wasser löslich, die anderen aber, schwer oder ganz unlöslich, werden bei Gegenwart von Ammoniaksalzen oder von Metallchloriden (Eisenoxyd und Thonerde ausgenommen) löslich.

Essigsäure löst alle in Wasser unlöslichen Arsenite, ausgenommen das Quecksilberoxydulsalz. Beim Glühen werden dieselben zumeist unter Abscheidung von Arsen und Bildung von arsensauren Salzen zersetzt. Bei Zusatz von Kohle und entwässerter Borsäure ist die Abscheidung von Arsen eine vollständige. Werden Arsenite bei Anwesenheit von Salmiak erhitzt, so entwickelt sich Chlorarsen. An der Luft erleiden die wässerigen Lösungen der arsenigsauren Salze eine, allerdings sehr langsam fortschreitende Oxydation in Arseniate. Feuchtes Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd und Magnesiumhydroxyd fällen aus wässerigen Lösungen die arsenige Säure vollständig. Es werden daher diese Hydroxyde auch als Gegenmittel für sich oder in Mischungen in Anwendung gebracht.

Reactionen der arsenigen Säure.

Die wichtigeren charakteristischen Reactionen auf arsenige Säure sind:

a) Salpetersaure Silberlösung bewirkt in wässerigen Lösungen, wenn sie völlig neutral reagiren, einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber, der ebenso in zugesetztem Ammoniak wie in zugesetzter Salpetersäure sich sofort löst. Wird sauer reagirenden Lösungen salpetersaures Silber zugesetzt und

hierauf vorsichtig die Mischung mit Ammoniak überschichtet, so bildet sich an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeitsschichten eine gelbe wolkige Trübung, die bei vorsichtigem Schütteln zunimmt, aber bei Ueberschuss von Säure oder Ammoniak wieder verschwindet. Selbstverständlich ist diese Reaction nur entscheidend, wenn keine anderen, in neutralen Lösungen auf Silbernitrat reagirende Säuren vorhanden sind, z. B. Phosphorsäure, welche unter denselben Bedingungen gleichfalls einen gelben Niederschlag erzeugt. Die schon aus sauren Lösungen mit Silbernitrat fällbaren Halogene Chlor, Brom, Jod und Cyan müssten vorerst entfernt werden, um die Silberreaction auf arsenige Säure vornehmen zu können. Wird die ammoniakale Lösung des gelben (aus arseniger Säure) erzeugten Niederschlages erwärmt, so findet Abscheidung von metallischem Silber statt, indem sich Arsensäure bildet, die im Filtrate an dem rothbraunen Niederschlage erkannt werden kann, welcher nach Zusatz von salpetersaurem Silber und Neutralisation der Flüssigkeit auftritt.

b) Schwefelsaure Kupferlösung bewirkt unter den ganz gleichen Reactionsbedingungen einen gelblichgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupfer; derselbe ist in Kalilauge mit blauer Farbe löslich und scheidet aus dieser Lösung beim Kochen Kupferoxydul als rothen Niederschlag aus.

c) Wird in eine arsenige Säure enthaltende Flüssigkeit ein Streifchen blankes Kupferblech gegeben und dann die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so bildet sich auf der Oberfläche des Kupfers ein stahlgrauer, beim Reiben metallglänzender Niederschlag. Erhitzt man den abgetrockneten Streifen in einer engen Glasröhre zum Glühen, so bildet sich ein metallgrauer Anflug an der kälteren Stelle des Proberöhrchens; konnte Zutritt von Luft stattfinden, so beobachtet man auch einen weissen Anflug, der, mit Salzsäure befeuchtet, durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbt wird, indem sich aus der arsenigen Säure dreifach Schwefelarsen gebildet hat. Das geglühte Kupferstreifchen enthält ein arsenärmeres Kupferarsenid. Da das Kupfer selbst arsenhältig sein kann, so muss zuvor durch eine Gegenprobe dessen Abwesenheit ermittelt werden. Der stahlgraue Fleck für sich darf nicht schon als Nachweis des Arsens gelten, weil auch andere Metalle aus ihren Lösungen auf Kupfer niedergeschlagen werden. Enthält die Probeflüssigkeit oxydirende Körper, so kann diese auf einem Reductionsprocesse beruhende Probe erst dann vorgenommen werden, wenn zuvor durch schwefligsaures Natrium die oxydirende Substanz unwirksam gemacht wurde.

d) Bringt man ein Körnchen arseniger Säure in das zugeschmolzene Ende einer spitz ausgezogenen, strengflüssigen Glasröhre und darüber ein Splitterchen Kohle, erhitzt letztere zum Glühen und dann auch zugleich die das Arsenikkörnchen enthaltende Spitze des Glasrohres, so setzt sich oberhalb der Kohle ein Metallspiegel von Arsen ab.

Werden arsenigsaure Salze der Alkalien oder alkalischen Erden, oder auch arsenige Säure für sich oder mit einem scharf getrockneten Gemenge von kohlensaurem Natrium und fein gepulverter Kohle oder von Cyankalium und Soda in einem engen Proberöhrchen erhitzt, so tritt gleichfalls ein metallglänzender Arsenspiegel an der kälteren Stelle des Glühröhrchens auf.

e) Eine vollständige Fällung der arsenigen Säure aus wässeriger Lösung wird durch Schwefelwasserstoff bewirkt, aber erst dann, wenn die Lösung durch Zusatz von Salzsäure sauer gemacht wird. In rein wässeriger Lösung erzeugt Schwefelwasserstoff nur eine gelbe Färbung, die Ausscheidung von dreifach Schwefelarsen erfolgt erst bei Gegenwart einer freien Mineralsäure, weniger von Salpetersäure, welche die Oxydation der arsenigen Säure in Arsensäure veranlasst. Bei sehr geringer Menge von Arsen muss die mit Schwefelwasserstoff übersättigte Lösung im bedeckten Gefässe einige Zeit an einem mässig warmen Orte stehen bleiben, damit die Ausfällung des dreifach Schwefelarsens eine vollständige werde. Dem Niederschlage ist zumeist Schwefel beigemengt. Behufs

weiterer Prüfung des Schwefelarsens, namentlich bei Zersetzung desselben mittels Cyankalium und Soda im Kohlensäurestrom, muss der beigemengte Schwefel entfernt werden; es geschieht dies durch Auflösen des auf einem Filter gesammelten und gewaschenen Niederschlages in stark verdünnter Ammoniakflüssigkeit, welche den Schwefel ungelöst lässt. Aus der ammoniakalen Lösung wird das Schwefelarsen entweder durch Ansäuern mit Salzsäure wieder niedergeschlagen, oder man verdampft, wenn nur sehr geringe Mengen desselben erhalten wurden, die Lösung nach Zusatz von reinem kohlensaurem Natrium zur Trockene, vermischt den Rückstand mit Cyankalium und unterwirft das scharf getrocknete Gemenge in einer zu einer längeren Spitze ausgezogenen Glasröhre in einem langsamen Strome von Kohlensäure der Reduction, indem man sowohl die Stelle, wo das Gemisch sich befindet, als eine zweite, der verengten Glasröhre näher gelegene, bis zum Glühen erhitzt.

Reduction des As_2S_3 nach Fresenius und Babo.

Da die Reduction des Schwefelarsens nach dem Verfahren von Fresenius und Babo mittelst Cyankalium und Soda häufig bei forensischen Untersuchungen zum Nachweis, dass der mit Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag Arsen enthalte, geübt wird, dieses Verfahren jedoch in vielen Lehr- und Handbüchern der analytischen oder anorganischen Chemie nicht correct und genau genug angegeben wird, so erscheint es geboten, dasselbe ausführlicher zu besprechen.

Wird die Ausfällung des Arsens aus Flüssigkeiten mittelst Schwefelwasserstoff bewirkt, welche bei Oxydation organischer Substanzen (Speisen, Leichentheile u. dgl.) erhalten werden, so enthält der Niederschlag neben Schwefelarsen immer auch organische Substanz nebst ausgeschiedenem Schwefel; möglicherweise kann derselbe völlig frei von Arsen sein, ungeachtet dessen Farbe dem des dreifach Schwefelarsens gleicht; überdies können auch andere Schwefelmetalle, Antimon, Zinn, Kupfer etc., sich darin vorfinden. Um bei der Reduction des erhaltenen, für Schwefelarsen geltenden Niederschlags mittelst Cyankalium und Soda beweiskräftige Resultate zu erhalten, ist es unerlässlich, dass der Niederschlag nur aus dreifach Schwefelarsen $As_2 S_3$ bestehe und dass er weder freien Schwefel noch reducirbare Metalle, Schwefelblei, Schwefelkupfer etc., enthalte. Ist nämlich der beigemengte Schwefel irgend bedeutend, so kann es geschehen, dass man gar keinen Arsenspiegel erhält, und sind Schwefelmetalle vorhanden, die beim Schmelzen mit dem Gemische aus Cyankalium und Soda reducirt werden, so verhindern diese allerdings nicht die Reduction des Schwefelarsens, aber sie verbinden sich mit dem reducirten Arsen und verhindern solcher Art dessen Verflüchtigung. Bei Anwesenheit von freiem Schwefel wird aus dem kohlensauren Natrium Schwefelnatrium beim Erhitzen gebildet, das mit der äquivalenten Menge Schwefelarsen sich zu Natriumsulfarseniat vereinigt, welches beim weiteren Erhitzen im Kohlensäurestrom nicht zersetzt wird. Ist die Menge des freien Schwefels so gross, dass dadurch alles vorhandene Schwefelarsen gebunden werden kann, so wird dasselbe vollständig der Zersetzung entzogen und solcher Art, selbst bei Anwesenheit von Arsen, dessen Ausscheidung verhindert.

Die Reinigung des Schwefelarsens wird derart bewirkt, dass man den ausgewaschenen Niederschlag mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit behandelt, wodurch das Schwefelarsen neben etwa vorhandenem Schwefelantimon und organischer Substanz gelöst wird, der Schwefel und sonstig etwa vorhandene Schwefelmetalle ungelöst bleiben. Die ammoniakale Lösung wird vom Rückstand, der gut auszuwaschen ist, abfiltrirt, das Filtrat sammt Waschwasser im Wasserbade zur Trockene verdunstet, die trockene Masse mit chlorfreier concentrirter Salpetersäure wiederholt durchfeuchtet und wieder verdampft, dann behufs vollständigerer Zerstörung der organischen Substanz mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, einige Stunden im Wasserbade zuletzt vorsichtig bis etwa 150° erhitzt, bis vollständige Verkohlung der Masse eingetreten ist. Letztere wird mit destillirtem Wasser ausgezogen, die erhaltene Lösung muss ein farbloses Filtrat geben, das, auf 70° erwärmt, mit Schwefelwasserstoff neuerdings gefällt wird. Um der vollständigen Ausfällung versichert zu sein, muss in die in einem Kölbchen

auf 70⁰ erwärmte Flüssigkeit mindestens 6 Stunden lang ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoffgas eingeleitet werden. Der nunmehr erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen, dann getrocknet, mit farblosem Schwefelkohlenstoff behandelt, in welchem der mitgefällte Schwefel sowie die allfällig noch vorhandene fettige Substanz, die sich der Zersetzung bei Behandlung mit Salpetersäure und Schwefelsäure entzogen hatte, gelöst wird, endlich in kohlensaurer Ammoniaklösung aufgenommen, worin mitgefälltes Schwefelantimon ungelöst bleibt. Die ammoniakale Lösung wird abfiltrirt, das Filter mit destillirtem Wasser gewaschen; Filtrat und Waschwasser werden in einem kleinen Schälchen im Wasserbade nach Zusatz von etwas kohlensaurem Natrium zur Trockene verdunstet. Der Trockenrückstand ist mit der vierfachen Menge eines Gemisches von 1 Theil Cyankalium und 2 Theilen trockener Soda auf's Innigste zu mengen und der Reduction zu unterziehen.

Statt auf nassem Wege, wie eben angegeben, die Zerstörung der organischen Substanz zu bewirken, zieht man den trockenen Weg vor, indem man den ammoniakalen Abdampfungsrückstand wohl auch mit chlorfreier Salpetersäure wiederholt befeuchtet und abdampft, bis der Rückstand nur mehr gelblich erscheint, dann aber statt Schwefelsäure Natriumhydroxyd bis zur Neutralisation und dann ein Gemisch aus 1 Theil kohlensaurem und 2 Theilen salpetersaurem Natrium in nicht grösserer Menge, als eben erforderlich, um die organische Substanz vollständig zu oxydiren, zusetzt, zur Trockene verdampft und dann vorsichtig erhitzt, bis zuletzt die Masse ruhig schmilzt. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser unter Zusatz von $^1/_4$ Alkohol aufgeweicht und gelöst; bleibt ein Rückstand, so muss derselbe, da er antimonsaures Natrium enthalten kann, das in Wasser nicht unlöslich ist, mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Wasser und Weingeist auf dem Filter ausgewaschen werden. Die alkoholische Waschflüssigkeit wird behufs Entfernung des Alkohols für sich verdunstet, dann mit der erst erhaltenen wässerigen Lösung, die arsensaures Natrium neben kohlensaurem, salpetrigsaurem und salpetersaurem Natrium enthält, vermischt und dann, um die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes vollständig zu entfernen, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, weiter eingedampft, bis schwere Dämpfe von Schwefelsäurehydrat zu entweichen beginnen. Aus dem erkalteten Abdampfrückstand wird nach Zusatz von Wasser, wie oben angegeben, neuerdings durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff Schwefelarsen gefällt, das jedoch vom beigemengten Schwefel gleichfalls gereinigt werden muss, bevor es im Kohlensäurestrom der Reduction mit Cyankalium und Soda unterworfen werden darf.

Zerstörung auf trockenem Wege.

Zur Ausführung der Reduction benützt man einen Kohlensäureentwicklungsapparat (Gasometer oder eine mittelst eines Glashahnes regulirbare Gasentwicklungsflasche), der es ermöglicht, einen sehr langsamen Strom (etwa eine Gasblase in jeder Secunde) von Kohlensäure herzustellen, verbindet denselben mit einer concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche, die mittelst einer beiderseits offenen, rechtwinklicht gebogenen Glasröhre mit dem Reductionsrohre in luftdichte Verbindung gebracht werden kann. Als Reductionsrohr wird eine etwa 15 Centimeter lange, im Lichten 8 Millimeter weite, schwer schmelzbare Glasröhre benützt, die an dem einen Ende zu einer verengerten, 8—10 Centimeter langen Spritze ausgezogen ist. In den weiteren Theil der Röhre, etwa in das mittlere Drittheil derselben, wird mit Hilfe eines rinnenförmig zusammengebogenen Streifens Kartenpapier, das aus Schwefelarsen, Cyankalium und kohlensaurem Natrium hergestellte, vollkommen getrocknete Reductionsgemisch gebracht und dann die Röhre mittelst eines Kautschukschlauches mit dem aus der Trockenflasche abgehenden Glasrohr verbunden, wo nöthig durch Halter gestützt. Hierauf verdrängt man die Luft aus dem zusammengefügten Apparate durch einen nicht zu stürmisch entwickelten Strom von Kohlensäure, erwärmt durch eine hin- und hergeführte Flamme das Reductionsrohr der ganzen Länge nach, und sobald an den kälteren Stellen desselben ein Beschlagen mit Wasserdunst nicht mehr bewirkt wird, regulirt man zunächst die Kohlensäureentwicklung derart, dass in der Trockenflasche die Gasblasen nur mehr im langsamen Tempo austreten, bringt dann den

Theil der Reductionsröhre, welcher der Verengerung zunächst liegt, zum Glühen und erhitzt hierauf mittelst einer zweiten Lampe allmälig fortschreitend das Reductionsgemisch, wobei man darauf achtet, dass kein zu starkes Aufblähen des geschmolzenen Theiles der Mischung eintritt. Das reducirte Arsen verdichtet sich hauptsächlich an der kalt gehaltenen Stelle des Rohres, welche in den verengten Theil übergeht, ein kleiner Theil in dem verengten Ende; Spuren entziehen sich der Condensation, entweichen in die Luft und verrathen ihre Anwesenheit durch den Knoblauchgeruch. Ist alles Arsen ausgetrieben, so bringt man durch Erhitzen mit der Lampe das im weiteren Theile der Röhre abgelagerte Arsen zu dem verengten Theil, unterbricht die Kohlensäureentwicklung, schmilzt die Spitze des ausgezogenen Rohrtheiles zu und treibt auch aus diesem das befindliche Arsen an die Stelle, wo sich der Metallspiegel abgesetzt hat.

Wurde das Verfahren genau so ausgeführt, wie vorgeschrieben, so ist selbst in dem Falle, als dem Schwefelarsen Spuren Schwefelantimon beigemischt sein sollten, kein Antimon verflüchtigt worden; dasselbe fände sich im metallischen Zustande im Schmelzrückstande. Demungeachtet soll der erhaltene Arsenspiegel einer weiteren Prüfung gerade so wie der nach anderen Verfahren, insbesondere nach dem Marsh'schen, gewonnene, unterzogen werden.

Ein wesentliches Erforderniss für dieses Verfahren ist es, dass die Reductionsröhre nicht blos an der Stelle, wo sich das Gemisch befindet, sondern auch noch nahe der Stelle, wo sich die Röhre zur Verengerung wölbt, erhitzt werde. Das Arsen befindet sich nicht blos im Dampfzustande in der Reductionsröhre, vielmehr wird ein Theil derselben verdichtet, so dass mit dem Gase auch in demselben suspendirte Theilchen entweichen; ist der Gasstrom ein langsamer und die Röhre nahe der verengten Stelle stärker glühend, so werden diese Arsentheilchen grösserentheils wieder gasförmig und die Condensation an der verengten kühleren Stelle eine vollständigere, so dass beinahe alles Arsen noch innerhalb der Röhre metallisch niedergeschlagen wird.

Sollte während des Glühens des Reductionsgemisches eine Verpuffung eintreten, so war der zum Reductionsversuche benützte Rückstand mit salpetersaurem Salze oder mit Salpetersäure verunreinigt.

Nachweis des Arsens mittelst des Marsh'schen Apparates.

Am häufigsten wird zum Nachweis von Arsen die Eigenschaft dieses Elementes benützt, beim Zusammentreffen der Sauerstoff- oder Chlorverbindungen desselben mit nascirendem Wasserstoff eine Verbindung einzugehen, die bei höherer Temperatur wieder in ihre Bestandtheile zerfällt, wobei das Arsen als glänzender Metallspiegel ausgeschieden wird. Die auf diese Eigenschaft gegründete Methode von Marsh wird auch zur Prüfung der officinellen Präparate von der Pharmacopoe vorgeschrieben.

Der ursprüngliche Apparat von Marsh steht nicht mehr in Gebrauch. Von den zahlreichen Modificationen desselben sind die meisten veraltet, an deren Stelle ist die einfache Form, welche Berzelius dem Apparate gegeben hat, getreten, und im Wesentlichen auch gegenwärtig noch in allgemeinerer Verwendung.

Die Reactionen, unter welchen die Bildung von Arsenwasserstoff stattfindet, sind folgende:

a) für Arsenig-Säureanhydrid: $As_2 O_3 + 12 H = 2 As H_3 + 3 H_2 O$;
b) für Arsensäure: $H_3 As O_4 + 8 H = H_3 As + 4 H_2 O$;
c) für Metaarsensäure: $H As O_3 + 8 H = H_3 As + 3 H_2 O$;
d) für Arsentrichlorid: $As Cl_3 + 6 H = H_3 As + 3 H Cl$.

Reactionsbedingungen.

Schwefelarsen und elementares Arsen geben unter denselben Reactionsverhältnissen keinen Arsenwasserstoff. Die Anwesenheit oxydirender Körper, wie Chlor, Salpetersäure und deren Salze, sowie von Quecksilberverbindungen, welche das Arsenwasserstoffgas zersetzen, müssen vermieden werden. Concentrirte Schwefelsäure darf nicht zum Trocknen des Gases Verwendung finden, weil es zugleich unter Bildung von schwefliger Säure zersetzt wird. Die Gegenwart von schwefliger Säure, sowie von Schwefelmetallen, veranlasst die Bildung von Schwefelwasserstoff und da-

durch die Umwandlung der Sauerstoffverbindungen etc. in Schwefelarsen, aus welchem sich in sauren Flüssigkeiten kein Arsenwasserstoff entwickelt. Es sind also auch diese störenden Umstände in Bedacht zu nehmen. Auch die zur Entwicklung des Wasserstoffs benützte Schwefelsäure darf nicht concentrirt sein, weil, wenn der Inhalt des Entwicklungsgefässes sich erwärmt, neben Wasserstoff auch Schwefelwasserstoff entwickelt wird, der die in Lösung befindliche Arsenverbindung in Schwefelarsen verwandelt. Aus gleichem Grunde beeinträchtigen Schwefel und kohlehältiges Zink die Empfindlichkeit der Reaction, desgleichen organische Substanzen.

Construction des Apparates.

Der Apparat besteht aus einer gewöhnlichen Flasche mit längerem Halse, die mit ungefähr 50—70 Grammen arsenfreiem, nicht amalgamirtem, granulirtem Zink beschickt ist. Die Mündung der Flasche ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen.

Durch die eine Bohrung geht eine bis an den Boden der Flasche reichende Trichterröhre, in der andern Bohrung steckt eine rechtwinklicht gebogene Glasröhre, der eine Schenkel derselben endet nahe unter dem Pfropfe, der andere wird mittelst eines Kautschukschlauches mit einem Kugelrohr verbunden, dessen kugelförmige Erweiterung mit lockerer Baumwolle, der übrige Theil mit Stückchen geschmolzenem Kalihydrat und Chlorcalcium gefüllt ist, um Feuchtigkeit und etwa mit dem Gasstrom fortgerissene Säure zurückzuhalten. An Stelle eines geraden Trockenrohres kann auch ein U-förmig gebogenes Chlorcalciumrohr verwendet werden. Dieses Trockenrohr steht mit der eigentlichen Reductionsröhre in Verbindung. Diese besteht aus einem etwa $1^1/_2$ Millimeter dicken, 3—4 Decimeter langen, im Lichten etwa 6 Millimeter weiten Rohr von schwer schmelzbarem Glase, das an zwei oder drei Stellen, durch Erhitzen bis zum Erweichen etwas verengt, am freien Ende zu einer stumpfen Spitze ausgezogen wurde. Die einzelnen Bestandtheile des Apparates werden durch Halter fixirt, doch so, dass die Reductionsröhre nahe den verengten Stellen durch untergestellte Lampen zum Glühen erhitzt werden könne. Um das Abbiegen der Röhre an den erhitzten Stellen zu verhindern, müssen dieselben durch eiserne Gabel- oder ringförmige Unterlagen gestützt werden.

Prüfung der zur Entwicklung von AsH_3 dienenden Materialien

Ehe der Apparat zur eigentlichen Prüfung des Untersuchungsobjectes verwendet wird, sind die in Anwendung kommenden Reagentien auf ihre vollständige Reinheit von Arsen zu prüfen. Zu dem Behufe giesst man in die bereits mit granulirtem Zink beschickte Entwicklungsflasche etwas destillirtes Wasser zur Absperrung der Trichterröhre und setzt dann in kleinen Portionen ein abgekühltes Gemisch aus 1 Theil concentrirter reiner Schwefelsäure und 4 Theilen Wasser zu. Das freie Ende der Reductionsröhre verbindet man mit einem Kugelapparat, in dem eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silber enthalten ist. Hat etwa die Gasentwicklung eine Viertelstunde lang gedauert und ist die Silberlösung, durch welche das Gas geleitet war, völlig klar geblieben, so ist anzunehmen, dass die Materialien arsenfrei sind. Zur grösseren Sicherheit erhitzt man, wenn alle Luft aus dem Apparate durch das entwickelte Wasserstoffgas verdrängt ist (was daran erkannt wird, dass das aus dem Kugelapparate entweichende Gas sich an der Flamme eines Zündhölzchens entzünden lässt und fortbrennt), die dem ersten ausgezogenen Theile nächstliegende Stelle des Reductionsrohres zum Glühen. Setzt sich innerhalb einer weiteren Viertelstunde, während welcher die Gasentwicklung durch Nachgiessen kleiner Portionen Schwefelsäure stetig unterhalten wird, kein braunschwarzer Anflug von Arsen an der verengten Röhre ab und ist die Silberlösung gleichfalls klar geblieben, so ist die Reinheit der Materialien erwiesen. Man bringt nun auch noch die anderen Stellen der Reductionsröhre vor dem verengten Theile zum Glühen und giesst einen kleinen Theil der Probeflüssigkeit in die Entwicklungsflasche. Ist die Menge des Arsens nicht sehr geringe, so bildet sich alsbald an den verengten Stellen des Reductionsrohres ein braunschwarzer Anflug, der sich allmälig zu einem mehr oder minder stark glänzenden Metallspiegel verdichtet. Sollte selbst nach längerem Erhitzen kein Arsenspiegel oder nur ein sehr schwacher Anflug von

des Probeobjectes.

Arsen entstehen, so trägt man weitere Portionen der Probeflüssigkeit in das Entwicklungsgefäss ein, unterstützt die Gasentwicklung durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure, und fährt damit fort, bis die ganze Probeflüssigkeit eingetragen ist.

Haben sich in der Reductionsröhre deutliche Arsenspiegel gebildet und ist überdies auch die salpetersaure Silberlösung durch ausgeschiedenes Silber getrübt worden, so entfernt man den dieselbe enthaltenden Kugelapparat und bringt das aus der Reductionsröhre entweichende Gas durch Annäherung einer Flamme zum Entzünden. Das mit dem Wasserstoff zugleich entweichende Arsenwasserstoffgas oder das im ersteren suspendirte metallische Arsen, verbrennt zu Arsenigsäureanhydrid, beziehungsweise Wasser $2\,H_3As + 6\,O = As_2O_3 + 3\,H_2O$ und ertheilt der Flamme eine bläulich weisse Farbe. Hält man eine kalte Porzellanplatte in die Flamme, so setzt sich an derselben Arsen in braunen oder braunschwarzen, mitunter glänzenden Flecken ab, die zur weiteren Prüfung benützt werden können.

Hat sich bei stetig fortgesetzter Gasentwicklung selbst nach stundenlangem Glühen an dem Reductionsrohre kein bemerkbarer Anflug von Arsen gebildet, so ist, wenn anders alle Bedingungen zur Bildung von Arsenwasserstoff erfüllt waren, der Nachweis hergestellt, dass das Probeobject keine in Arsenwasserstoff verwandelbare Arsenverbindung enthält.

Prüfung des Arsenspiegels und Unterscheidung von Antimonflecken.

Wurde ein Arsenspiegel erhalten, so muss derselbe weiteren Controlproben unterworfen werden, weil auch aus Antimonverbindungen unter denselben Bedingungen Antimonwasserstoff entsteht, wie der Arsenwasserstoff, und auch beim Erhitzen ein ähnliches Verhalten zeigt, wie letzterer. Die charakteristischen Merkmale des Arsenspiegels, welche ihn vom Antimonspiegel unterscheiden, sind folgende:

Der Arsenspiegel ist stark glänzend, von braunschwarzer Farbe, in nicht zu dichten Schichten braun durchscheinend, er lässt sich im Wasserstoffstrom durch Erhitzen leicht von einer Stelle zur andern treiben; der hiebei entwickelte Arsendampf entweicht zum Theile mit dem Wasserstoff und ertheilt dessen Flamme eine röthlichblaue Farbe; zugleich bemerkt man an der Umgebung der Flamme Knoblauchgeruch. An einem kalten Porzellanschälchen, das in die Flamme gehalten wird, setzen sich Arsenflecken ab. Wegen seiner grösseren Flüchtigkeit setzt sich das Arsen in der Reductionsröhre, der Richtung des Gasstromes folgend, nur an einer Stelle ab.

Die Antimonspiegel sind sammtartig, schwarz, weniger flüchtig, setzen sich an beiden Seiten der Flamme im Reductionsrohre ab, zeigen an dem der erhitzten Stelle zugekehrten Rande Spuren von Schmelzung; beim Versuche, sie durch Erhitzen zu verflüchtigen, schmelzen sie zu Kügelchen zusammen.

Erhitzt man die Arsenspiegel vorsichtig bei Zutritt der Luft, so oxydiren sich dieselben zu Arsenigsäureanhydrid, das sich in Wasser und in verdünntem Ammoniak leicht löst und mit Schwefelwasserstoff gelbes, in Salzsäure unlösliches, in kohlensaurem Ammonium lösliches Schwefelarsen erzeugt. Der Antimonspiegel wird in Antimonoxyd verwandelt, das in Wasser und Ammoniak unlöslich ist, mit Schwefelwasserstoff orangerothes Schwefelantimon bildet, welches von Salzsäure gelöst wird, in kohlensaurem Ammonium unlöslich ist.

Eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, die weder freies Chlor noch freie unterchlorige Säure enthalten darf und zu dem Zwecke durch Zusammenreiben von Chlorkalk mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium und filtriren der schwach alkalischen Flüssigkeit hergestellt wird, löst Arsenflecke sogleich auf, wogegen Antimonflecke nicht verändert werden.

Ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen der Arsen- und der Antimonwasserstoff beim Einleiten in Silberlösungen. Arsenwasserstoff und salpetersaures Silber setzen sich unter Betheiligung von Wasser in Arsenigsäureanhydrid, Silber und Salpetersäure um $2\,H_3As + 12\,AgNO_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 12\,Ag + 12\,HNO_3$, Antimonwasserstoff und Silbernitrat dagegen bilden schwarzes Antimonsilber und Salpetersäure $H_3Sb + 3\,AgNO_3 = Ag_3Sb + 3\,HNO_3$. Waren beide Wasserstoffverbindungen

zugleich vorhanden, so findet sich das Arsen in Lösung, das Antimon im Niederschlag; filtrirt man die Flüssigkeit vom Niederschlag ab, der in diesem Falle neben elementarem Silber auch Antimonsilber enthält, so lässt sich in jener, wenn sie noch überschüssiges Silbernitrat enthält, durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak erst rothes arsensaures, dann gelbes arsenigsaures Silber niederschlagen. Das Auftreten von arsensaurem Silber ist dadurch bedingt, dass das erst gebildete Arsenigsäureanhydrid durch die freigewordene Salpetersäure zu Arsensäure oxydirt wurde. War im Probeobject nur Antimon vorhanden, so findet sich im Filtrate keine Spur Antimon, weshalb durch Ammoniak auch keine Fällung bewirkt wird. Der auf dem Filter gesammelte und gewaschene Niederschlag wird mit Salpetersäure behandelt, durch welche das Silber in Lösung kommt, während das Antimon als Antimonoxyd ausgeschieden, und nachdem es ausgewaschen ist, mittelst Weinsäure gelöst wird. Die weinsaure Lösung gibt mit Schwefelwasserstoff eine orangerothe Fällung von Schwefelantimon.

Da bei Gewinnung des weissen Arseniks mitunter auch antimonhältige Erze geröstet werden, so ist die Verunreinigung des Arsenikglases mit Antimonoxyd keineswegs sehr selten. Wenn daher bei Arsenuntersuchungen zugleich die Anwesenheit von Antimon nachgewiesen wird, so kann letztere ebensowohl durch eine Verunreinigung der im Probeobjecte enthaltenen Arsenverbindung verursacht sein, und muss nicht immer auf eine im Probeobject gleichzeitig vorhandene Antimonverbindung zurückgeführt werden. Ein Umstand, der in forensischen Fällen ganz besondere Wichtigkeit bekommen kann.

Die vorangeführten unterscheidenden Charaktere, an welchen Arsen und Antimon zu erkennen ist, liessen sich noch durch weitere ergänzen, indess sind die angeführten Unterschiede so bestimmt, dass eine Verwechslung von Antimon und Arsen ausgeschlossen ist, und dadurch die Verwendbarkeit des Marsh'schen Apparates nicht beeinträchtigt werden kann.

Trennung von Arsen und Antimon nach Mayer.

Uebrigens ist man neben dem Verfahren von Fresenius und Babo, bei welchem aus dem Schwefelarsen direct elementares Arsen ausgeschieden und von Antimon frei erhalten werden kann, auch durch das Mayer'sche Verfahren in den Stand gesetzt, die Probe im Marsh'schen Apparate so herzustellen, dass das Antimon vorher daraus vollkommen entfernt wird. Es geschieht dies in der pag. 267 angegebenen Weise, indem man die erhaltene Schwefelwasserstofffällung mit salpetersaurem und kohlensaurem Natrium zusammenschmilzt, die arsensaures und antimonsaures Natrium enthaltende Schmelze in Wasser aufweicht und dann nach Alkoholzusatz mit Wasser, dem ein gleiches Volum Alkohol zugesetzt ist, auflöst, wobei das antimonsaure Natrium im Rückstande bleibt. Die alkoholhältige Lösung wird im Wasserbade verdunstet, dann betreffs vollständiger Entfernung der Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und bis zum Auftreten von Schwefelsäuredampf erhitzt. Die erkaltete, mit Wasser verdünnte Lösung ist frei von Antimon und kann, im Marsh'schen Apparate eingetragen, nur mehr reine Arsenspiegel geben.

Arsengehalt des Filterpapiers, der Glasgeräthe etc.

Beim Nachweis von Arsen überhaupt und für forensische Zwecke insbesondere, ist es unerlässlich, sich gegenwärtig zu halten, dass alle hiebei in Anwendung kommenden Reagentien, ja selbst das Filterpapier und die Glasgefässe, durch Arsenverbindungen verunreinigt sein können und es daher unerlässlich ist, sich zuvor durch besondere Untersuchungen die Versicherung zu verschaffen, ob dieselben zur vorzunehmenden Prüfung verwendet werden können. Selbst bei der Darstellung von Arsenspiegeln, mögen dieselben durch Glühen des Schwefelarsens im Gemische mit Cyankalium und Soda oder im Marsh'schen Apparate erzeugt worden sein, kann es vorkommen, dass dieselben durch das a r s e n h ä l t i g e G l a s und nicht durch das Probeobject veranlasst worden sind.

Der bei der Fabrication des Glases gebräuchliche Zusatz von arseniger Säure zur Schmelze zum Zwecke der Entfärbung, ist in neuerer Zeit, wie die Untersuchungen von W. Fresenius, J. Marshall und Ch. Pott ergeben, viel allgemeiner und reichlicher, als in früherer Zeit. Die letztgenannten Verfasser fanden in allen

untersuchten Glassorten, mit Ausnahme von einer, Arsenik, und zwar zwischen 0·095—0·446 Procent. Die von Fresenius untersuchten 3 Sorten Glas enthielten, und zwar die eine (böhmisches Glas) 0·20 Procent Arsen und 0·05 Procent Blei, die zweite (aus Thüringen bezogen) 0·08 Procent Arsen und 0·96 Procent Blei, die dritte, arsenärmste, welche erhalten wurde, enthielt in 1 Gramm nicht bestimmbare Mengen Arsen und 0·09 Procent Blei. Wird ein arsenfreies Gemisch von Cyankalium und Soda in aus solchem Glase hergestellten Reductionsröhren zum Schmelzen erhitzt, und wie bei einer gewöhnlichen Arsenprüfung dabei vorgegangen, so entsteht ein Arsenspiegel an jeder Glühstelle, nur bei dem arsenärmsten Glase kam ein ganz schwacher Spiegel erst bei starkem Glühen zum Vorschein. Wurde das Gemisch in einem Porzellanschiffchen erhitzt, so entwickelte sich ein Arsenspiegel erst dann, wenn dessen Inhalt direct mit der Glaswandung in Berührung kam. Wird durch solche Röhren, die an 2 oder 3 Stellen erhitzt sind, reines Wasserstoffgas geleitet, so ist nach einstündigem Durchströmen keine Spur eines Arsenanfluges wahrzunehmen, aber die Glühstellen erscheinen braun gefärbt. Wird der Versuch derart modificirt, dass man das Wasserstoffgas über etwas kohlensaures Natrium strömen lässt, so tritt, sobald das kohlensaure Natrium zum Schmelzen kommt, ein Arsenspiegel auf. Kocht man arsenhältiges Glas in einer Platinschale mit 4 procentiger kohlensaurer Natriumlösung eine Stunde lang, so lässt sich im abfiltrirten Trockenrückstand gleichfalls Arsen nachweisen. Wird arsenhältiges Glas mit concentrirter Salzsäure unter Zusatz von etwas Eisenchlorür destillirt, so erweist sich das Destillat arsenfrei. Marshall und Pott fanden, dass arsenfreie Kali- oder Natronlauge, in arsenhältigen Gläsern aufbewahrt, arsenhältig werden, dagegen nehmen starke Säuren, sowie Lösungen von Ammoniak, Salpeter, Chlorbarium bei gewöhnlicher Temperatur kein Arsen aus dem Glase auf. Beim Erhitzen mit sehr starker Salzsäure jedoch, wird aus gewöhnlichem Natronglase Arsen aufgenommen.

Diese Wahrnehmungen sind wohl zu beachten, und muss insbesondere bei der Reduction des Schwefelarsens mit Cyankalium und Soda das Reductionsgemisch in einem Porzellan- oder Platinschiffchen in die Reductionsröhre gebracht und sorgfältigst vermieden werden, dass etwas desselben direct mit der Glaswandung in Berührung komme. Bei dem Verfahren nach Marsh kann der Arsengehalt der Reductionsröhre nicht leicht einen Irrthum veranlassen, und verdient daher dieses Verfahren vor dem von Fresenius-Babo in dieser Beziehung unbedingt den Vorzug.

Arsenprobe nach Vorschrift der Pharmacopoea germanica.

Die II. Ausgabe der Pharmacopoea germanica gibt ein besonderes Verfahren an, wie die Arzneipräparate auf einen Arsengehalt zu prüfen sind. Dasselbe stützt sich auf das Verhalten des Arsenwasserstoffs zu concentrirter Lösung von salpetersaurem Silber.

Zur Ausführung der Prüfung werden in einen längeren Reagircylinder einige Körner reines Zink mit verdünnter Schwefelsäure und der auf Arsen zu prüfenden Substanz zusammengebracht, in das obere Ende ein loser Baumwollpfropfen eingeschoben und die Mündung der Röhre mit einem Blatte weissen Filtrirpapiers bedeckt, auf dessen Mitte ein Tropfen einer aus gleichen Theilen Silbersalpeter und Wasser hergestellten Lösung gebracht worden ist. Der entweichende Arsenwasserstoff färbt die benetzte Stelle gelb, während an der Peripherie sich ein braunschwarzer Rand bildet, der sich allmälig nach der Mitte zu vergrössert, so dass endlich der ganze Fleck schwarz erscheint. Das Erscheinen des gelben Fleckes und die langsamer oder schneller stattfindende Schwärzung desselben, ist zunächst von der Stärke der Gasentwicklung und der Menge des darin enthaltenen Arsenwasserstoffes abhängig.

Die gelbe Färbung wird einer Verbindung des Arsensilbers mit salpetersaurem Silber zugeschrieben, welche durch Wasser in Arsenigsäure, metallisches Silber und Salpetersäure zersetzt wurde. Die nachfolgende Schwärzung ist durch das reducirte Silber verursacht.

Gegen die praktische Ausführung dieser Reaction sind mehrfache Bedenken erhoben worden. Die schwerwiegenderen sind, dass das Zink fast immer kleine Mengen

von Phosphorzink enthält, welches beim Auflösen in Säuren Phosphorwasserstoff entwickelt, der auf Silbernitrat ganz in gleicher Weise wie der Arsenwasserstoff einwirkt. Concentrirte neutrale Silberlösungen erleiden auch durch reinen Wasserstoff eine Reduction, ebenso verhalten sich nicht alle Arten weissen Filtrirpapiers ganz indifferent zu Silberlösungen, weshalb Hager Pergamentpapier, und Salzer das durch Salzsäure und Flusssäure gereinigte Filtrirpapier von Schleicher und Schüll anwenden. Die von der Pharmacopoea germanica gegebene Weisung, in die Entwicklungsröhre so viel Jodlösung zu setzen, dass die Flüssigkeit eine gelbe Färbung erhalte, womit die allfällig vorhandenen Wasserstoffverbindungen des Phosphors, Schwefels etc. zersetzt und dadurch unwirksam gemacht werden sollen, hat den Nachtheil, dass dadurch der Nachweis von Arsen verzögert oder ganz verhindert werden kann, die Entbindung von Arsenwasserstoff findet erst statt, wenn alles Jod in Jodwasserstoff überführt ist, weshalb auch erst dann die Proberöhre mit dem Silberpapier bedeckt werden sollte, wenn die durch Jod tingirte Flüssigkeit farblos geworden ist.

Hält man sich bei Beurtheilung dieses Prüfungsvorganges an den Grundsatz, dass ein Verfahren, bei dem der nachzuweisende Körper in einer ihm besonders charakteristischen, auch Controlproben zulassenden Form dargestellt ist, jenen Methoden vorzuziehen sei, durch welche aus einer, von verschiedenen Nebenumständen beeinflussten, Erscheinung die Anwesenheit des Körpers gefolgert wird, so erscheint es kaum gerechtfertigt, blos wegen der einfacheren Ausführbarkeit dieser modificirten Methode des Marsh'schen Verfahrens, dem letzteren gegenüber, wie es gegenwärtig geübt wird, den Vorzug einzuräumen.

Quantitative Arsenbestimmung.

Liegt die Aufgabe vor, die Menge des Arsen in einem Probeobjecte zu bestimmen, so lässt sich dieselbe nach gewichts- oder massanalytischen Verfahren lösen.

Gewichtsanalytisch kann das Arsen als Schwefelarsen oder als arsensaures Ammonium-Magnesium bestimmt werden.

Gewichtsanalytisch als $As_2 S_3$

Die Bestimmung als dreifach Schwefelarsen $As_2 O_3$ setzt voraus, dass eine Auflösung vorliegt, die arsenige Säure oder ein arsenigsaures Salz, aber sonst keine anderen Substanzen enthält, die aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, oder die zersetzend auf Schwefelwasserstoff wirken.

Ausgeführt wird diese Bestimmung, indem man die in einem Kolben befindliche Arsenlösung stark mit Salzsäure ansäuert, den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Pfropf verschliesst; durch die eine Bohrung geht ein im Winkel gebogenes Rohr bis fast zum Boden des Kolbens, es wird mit dem Schwefelwasserstoffentwicklungsapparate in Verbindung gebracht. Die andere Bohrung nimmt den kürzeren Schenkel eines zweimal rechtwinklig gebogenen Rohres auf, dessen längeren Schenkel man in ein mit Wasser halb gefülltes Gefäss tauchen lässt, es dient zur Ableitung des unabsorbirten Gases und Abhaltung der Luft. Man leitet Anfangs unter gelindem Erwärmen, zuletzt in der Kälte Schwefelwasserstoffgas in mässigem Strome ein, bis volle Sättigung erfolgt ist. Nach etwa sechsstündigem Stehen wird dessen Ueberschuss durch einstündiges Einleiten von Kohlensäure verdrängt. Man sammelt den Niederschlag auf einem bei 110^0 getrockneten und gewogenen Filter. Das etwa an dem Gasentwicklungsrohr festhaftende Schwefelarsen löst man in wenig wässerigem Ammoniak und fällt es wieder durch Salzsäure. Ist auch dieses auf's Filter gebracht, so wird der Niederschlag zunächst vollständig mit Wasser, hierauf mit absolutem Alkohol und reinem Schwefelkohlenstoff, hierauf wieder mit absolutem Alkohol gewaschen und solcher Art etwa beigemengter Schwefel entfernt. Der erhaltene und wieder bei 110^0 getrocknete Niederschlag wird sammt dem Filter gewogen. Eine abgewogene Menge desselben ist in einem kleinen Porzellanschälchen vorsichtig bis zur vollständigen Verflüchtigung des Schwefelarsens zu erhitzen. Bliebe ein Rückstand, so wäre derselbe zu wägen und vom Theile auf's Ganze berechnet, vom Gewichte des Schwefelarsens in Abzug zu bringen. Der Rest des Schwefelarsens wird auf dem Filter in kohlen-

saurem Ammonium gelöst, um sich zu überzeugen, ob demselben Schwefel beigemengt sei.

Wird die Fällung des Schwefelarsens heiss in Flüssigkeiten vorgenommen, die auf den Schwefelwasserstoff zersetzend wirken, so wird der ausgeschiedene Schwefel in Gestalt kleiner, zusammengeballter Körnchen niedergeschlagen, der von kaltem Schwefelkohlenstoff nicht vollständig, wohl aber bei gelinder Digestion aufgelöst und so entfernt wird. Enthält die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit neben arseniger Säure auch Arsensäure, so muss behufs vollständiger Fällung das Einleiten von Schwefelwasserstoffgas bei einer Temperatur von etwa 70° vorgenommen werden. In diesem Falle enthält der Niederschlag in Folge der Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure stets körnigen Schwefel beigemengt. Um zum Wägen geeignetes Arsentrisulfid zu erhalten, löst man den gewaschenen Niederschlag in Ammoniak, wäscht den rückständigen Schwefel aus und fällt die erhaltene Flüssigkeit mit Salzsäure, ohne zu erwärmen. Der nunmehr erhaltene Niederschlag wird wie oben angegeben, auf dem Filter gesammelt und weiter gereinigt.

als $Mg(NH_4)AsO_4$ Die Bestimmung als arsensaures Ammonium-Magnesium setzt voraus, dass alles Arsen als Arsensäure vorhanden sei. Ist dies nicht der Fall, so wird die Lösung in einem geräumigen Kolben mit Salzsäure versetzt, gelinde erwärmt und nach und nach in kleinen Portionen einer heiss gesättigten Lösung von chlorsaurem Kalium solange zugesetzt, bis die Flüssigkeit nach chloriger Säure riecht, worauf die Lösung in gelinder Wärme so lange stehen bleibt, bis der Chlorgeruch nur mehr schwach wahrgenommen wird.

Man versetzt hierauf die Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak, wodurch sie selbst nach einigem Stehen nicht getrübt werden darf und fügt dann eine entsprechende, aber nicht zu grosse Menge Magnesiummixtur (hergestellt aus 1 Theil $MgSO_4 + 5$ aq, 2 Theilen NH_4Cl, 8 Theilen Wasser und 4 Theilen Ammoniak) hinzu. Die Mischung bleibt 24—48 Stunden an einem kalten Orte wohl bedeckt stehen und wird sodann auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt, wobei man dafür sorgt, dass der Niederschlag, von den Wandungen des Becherglases losgelöst, vollständig auf das Filter kommt. Um die möglich kleinste Menge Waschwasser zu bekommen, sind die letzten Reste des Niederschlages nicht mittelst destillirten Wassers, sondern mit Theilen des Filtrates vom Gefässe auf's Filter zu spülen. Der vollständig gesammelte Niederschlag ist mit kleinen Mengen einer Mischung aus 3 Theilen destillirten Wassers und 1 Theil Ammoniak so lange auszuwaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit in angesäuerter Silberlösung kein Opalisiren zeigt. Der Niederschlag wird bei 103° getrocknet, dann gewogen. Für die Berechnung legt man die Formel zu Grunde $MgNH_4AsO_4 + aq$, nach welcher 189·67 Gewichtstheile des arsensauren Ammoniummagnesiums 74·9 elementares Arsen oder 100 Theile des Salzes 39·5 des letzteren enthalten. In der zu fällenden Flüssigkeit dürfen keine Säuren oder Basen enthalten sein, welche durch Ammoniak oder Magnesium fällbar sind. Das arsensaure Ammoniummagnesium ist in reinem Wasser schwer und noch weit schwieriger in ammoniakhaltigem löslich; in salmiakhaltendem Wasser wird dasselbe löslicher. Es muss daher, um den Fehler der Methode zu vermindern, das Auswaschen des Salzes mit ammoniakhaltendem Wasser vorgenommen und eine grössere Menge Waschwasser vermieden werden. Die Fehlerquellen dieser Bestimmung entspringen aus der Löslichkeit des arsensauren Ammoniummagnesiums in der Lösung, aus welcher es gefällt wurde und in der Waschflüssigkeit, ferner aus der entgegenwirkenden Eigenschaft, Magnesia mit niederzureissen, endlich in der etwas peinlichen Arbeit des Aufbringens des Niederschlages auf das Filter und des Trocknens des letzteren bei 103°.

Volumetrische Bestimmung. Demgegenüber stellen sich die massanalytischen Bestimmungsweisen, durch welche sich auf einfache Art das Arsen, sowohl wenn es als arsenige oder als Arsensäure in Lösung enthalten ist, genau bestimmen lässt, vortheilhafter dar. Von den verschiedenen hiefür empfohlenen Methoden möge die auch von der öster-

reichischen Pharmacopoe zur Bestimmung des Arsengehaltes in der Solutio arsenicalis Fauleri in Anwendung gebrachte Methode erörtert werden. Die Methode beruht auf dem Principe, dass arsenige Säure in alkalischer Lösung durch Jodlösung in Arsensäure übergeht (vergl. pag. 145). Aus der verbrauchten Jodmenge ergibt sich die Menge Arsen, beziehungsweise arseniger Säure, welche in der Probeflüssigkeit enthalten ist. Liegt eine Lösung vor, die auch Arsensäure enthält, so muss zuvor letztere in arsenige Säure reducirt werden; dies geschieht in der Art, dass die Arsensäure enthaltende Lösung in einem mit Uhrglas gedeckten Becherglase entsprechend mit Wasser verdünnt und mit etwa dem gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure versetzt, während vier Stunden auf dem Wasserbade nahe zum Sieden und zuletzt in schwachem Kochen gehalten wird. Nachdem nochmals eine entsprechende Menge schwefligsaurer Lösung zugegeben wurde, wird behufs vollständiger Entfernung der überschüssigen schwefligen Säure die Flüssigkeit bis stark zur Hälfte des ursprünglichen Volumens eingedampft. Bei dieser Reduction ist es unerlässlich, dass die Probeflüssigkeit keine freie Salzsäure enthalte, indem bei ihrer Anwesenheit die reducirte arsenige Säure als Chlorarsen verflüchtigt würde.

Bei der Bestimmung wird in folgender Art vorgegangen:

Die vorliegende arsenige Säure oder die arsenigsaure Alkali enthaltende Lösung wird nach Bedarf mit Salzsäure oder kohlensaurem Natrium neutralisirt; von der neutralisirten Lösung eine entsprechende Volum- oder Gewichtsmenge, in der etwa 0·100 Gramme arsenige Säure enthalten sind, mit 20 Cubikcentimeter einer gesättigten Lösung von durch Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigtem, doppelt kohlensaurem Natrium versetzt und nach Hinzufügen von klarer Stärkelösung so lange die titrirte Jodlösung zugesetzt, bis eine Bläuung der Jodstärkelösung eintritt. Da die Reaction nach dem Schema stattfindet $As_2O_3 + 4J + 8NaOH = 2(Na_2HAsO_4) + 4NaJ + 3H_2O$, so ist für je 2 Aequivalente des verbrauchten Jods 1 Aequivalent arsenige Säure in Rechnung zu bringen.

Bedingung für die Richtigkeit der Bestimmung ist, dass in der Probeflüssigkeit keine auf die Jodlösung wirkenden anderen Stoffe wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unterschweflige Säure, freies oder einfach kohlensaures Alkali, welche auf die Jodstärke wirken, vorhanden seien.

Prüfung von Gebrauchsgegenständen auf Arsen.

Sind, was in Apotheken nicht so selten vorkommt, angeblich gifthältige Gegenstände, Esswaaren, Flüssigkeiten, Erbrochenes, Gewebestoffe, Tapeten u. dgl., auch Cadavertheile, auf Arsen zu prüfen, so ist vor Allem eine Scheidung der meist in überwiegender Menge vorhandenen organischen Substanzen vom Arsen anzustreben. Man bewirkt dies, indem man die möglichst verkleinerten Untersuchungsobjecte in einer Porzellanschale mit Wasser zu einem dünnen Brei anrührt, hierauf so viel absolut reine, von Arsen freie Salzsäure vom specifischen Gewicht 1·12 zusetzt, als etwa Substanz vorhanden ist, sodann unter Erwärmen eine heiss gesättigte Lösung von chlorsaurem Kalium zufügt, bis eine dünnflüssige, nur wenige Flocken organischer Substanz enthaltende, trübe Flüssigkeit erhalten wird. Man setzt sodann noch etwas chlorsaures Kalium zu, erwärmt, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, filtrirt und fällt aus der bis 70° erwärmten Flüssigkeit durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Arsen. Der erhaltene, stets mit organischer Substanz stark verunreinigte Niederschlag wird, wie bereits im Vorstehenden angegeben, gereinigt und näher geprüft.

Abscheidung des Arsens als Chlorarsen.

Es findet nunmehr das von mir zuerst in Anwendung gebrachte Verfahren, die Trennung des Arsens von den organischen Substanzen in der Form von Chlorarsen auf dem Wege der Destillation zu bewirken, allgemeineren Eingang.

Dieses Verfahren beruht auf der Eigenschaft des Arsens, mit Chlor eine bei 134° siedende Verbindung dreifach Chlorarsen zu bilden, welche mit viel Wasser sich in Arsenigsäureanhydrid und Chlorwasserstoffsäure umsetzt. Erhalten wird das Chlorarsen bei der Destillation eines Gemisches von Arsenigsäureanhydrid, Chlor-

natrium und Schwefelsäure. Arsensäure liefert nur dann Chlorarsen, wenn gleichzeitig reducirende Substanzen vorhanden sind: Oxalsäure, Eisenchlorür, Eisenvitriol. Schwefelarsen wird beim Behandeln mit Chlornatrium und concentrirter Schwefelsäure gleichfalls, jedoch viel schwieriger, in Chlorarsen überführt. Von concentrirter Salzsäure jedoch wird das Schwefelarsen nicht angegriffen. An Stelle von Chlornatrium und Schwefelsäure kann auch concentrirte Salzsäure zur Umwandlung der arsenigen Säure in Chlorarsen verwendet werden.

Bei Ausführung dieses Verfahrens wird eine entsprechende Menge des zerkleinerten Untersuchungsobjectes in eine tubulirte Retorte oder in einen Kolben eingetragen und eine dem Untersuchungsobjecte etwa gleiche Menge krystallisirten Steinsalzes zugefügt. Das Destillirgefäss steht mit einem Spitzballon, der ein kleines Kölbchen mittelst eines dicht schliessenden Korkes aufnimmt, oder in Ermanglung eines Ballons mit einem Kölbchen in Verbindung. Von der einen wie von der anderen Vorlage geht ein doppelt gebogenes Gasentwicklungsrohr ab, welches in eine zweite, mit Wasser zur Hälfte gefüllte Vorlage mündet, die dazu dient, die in der ersten Vorlage nicht condensirten salzsauren Dämpfe zur Absorption zu bringen, weshalb diese Vorlage durch Einstellen in kaltes Wasser gut gekühlt werden muss. In den Tubus der Retorte oder in die Halsmündung des Destillirkolbens wird eine Welter'sche Sicherheitsröhre luftdicht eingepasst. Das auf einer Asbestunterlage ruhende Destillirgefäss wird, nachdem durch die Sicherheitsröhre ein dem Probeobjecte etwa gleiches Volumen Wasser und dann vorsichtig das doppelte Volumen concentrirter Schwefelsäure eingetragen wurde, wobei das sich einstellende stärkere Aufschäumen abgewartet werden muss, anfänglich gelinde und nach Massgabe der hiebei auftretenden Gasentwicklung, nachdem das stärkere Aufschäumen nachgelassen hat, stärker erhitzt. Bei Leichenresten, die viele Jahre in der Erde gelegen haben, hält das schäumende Kochen lange an, weshalb es nöthig ist, die Schwefelsäure sehr langsam einzutragen, das Gemisch mehrere Stunden sich selbst zu überlassen, dann nur sehr allmälig zu erwärmen, dabei dem Gange der Destillation stete Aufmerksamkeit zu widmen, sobald stärkeres Schäumen sich einstellt, sofort die Flamme zu entfernen. Die Destillation ist, sobald es sich nicht blos um den qualitativen Nachweis, sondern auch um die quantitative Bestimmung handelt, so lange fortzusetzen, als die, dem an dem Spitzballon angefügten Kölbchen, entnommenen Proben durch Schwefelwasserstoffwasser noch eine gelbe Trübung von Schwefelarsen bewirken. Ist der Retorteninhalt nicht zu wässerig, so tritt schon wenige Minuten nach dem Zusatze der concentrirten Schwefelsäure und Beginn des Kochens neben Wasser und Salzsäure Chlorarsen auf. Das Sperrwasser, welches die entweichenden Dämpfe in der zweiten Vorlage aufzunehmen hat, ist alsbald arsenhältig.

Bei diesem Verfahren wird, weil die Uebermasse der organischen Substanz zugleich als Reductionsmittel auf Arsensäure wirkt, auch letztere in Chloroform verwandelt. Um sicher zu sein, dass diese Ueberführung vollständig bewirkt sei, kann gegen Ende der Destillation durch die Trichterröhre eine gesättigte Lösung von Eisenchlorür in das Destillationsgefäss nachgegossen und dann noch einige Zeit die Destillation fortgesetzt werden.

Unter Umständen, insbesondere wenn Sargholz, Kleiderreste u. dgl. das Untersuchungsobject bilden, tritt neben Chlorarsen auch schweflige Säure auf, zuweilen bemerkt man sogar im Destillate Schwefelwasserstoff, der seine fällende Wirkung auf Arsen erst in der Vorlage geltend macht, wenn die heissen Dämpfe condensirt werden. Im stärker erhitzten Theile des Destillirgefässes wird eine Ausscheidung von Schwefelarsen selbst dann nicht bemerkt, wenn Schwefelarsen mit Chlornatrium und Schwefelsäure der Destillation unterworfen werden.

Die in den beiden Vorlagen angesammelten Destillate sind meist so frei von verflüchtigten organischen Substanzen, dass der durch Einleiten von Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag nach dem Auswaschen und Behandeln mit absolutem Alkohol und Schwefelkohlenstoff zur Wägung geeignet ist. Ist der Inhalt der

ersten Vorlage stärker dunkelbraun gefärbt (die in der wasserhaltenden zweiten Vorlage angesammelte, meist arsenreichere Flüssigkeit ist häufig farblos), so oxydirt man denselben durch Hinzufügen kleiner Mengen chlorsauren Kaliums, erwärmt, bis aller Chlorgeruch verschwunden ist und unterwirft die erhaltene Flüssigkeit nach Zusatz von überschüssigem Eisenchlorür und, wenn erforderlich, von concentrirter Salzsäure neuerdings der Destillation. Das nunmehr erhaltene wenig gefärbte Destillat gibt bei Fällung mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von Schwefelarsen, der, in obiger Weise gereinigt, zur Gewichtsbestimmung verwendet werden kann.

J. A. Kaiser verbindet mit der Isolirung des Arsens auf die eben angegebene Weise zugleich dessen Gewichtsbestimmung, indem er in die Vorlage etwas chlorsaures Kalium (0·2 Gramme) gibt, wodurch das abdestillirte Chlorarsen sofort in Arsensäure verwandelt wird. Die arsensäurehältige Flüssigkeit wird im Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit Ammoniak übersättigt und die erhaltene Lösung mit Magnesiummixtur gefällt. Der bei 103° getrocknete Niederschlag wird seinem Gewichte nach bestimmt; diesem für je 16 Cubikcentimeter der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit und für je 32 Cubikcentimeter Waschwasser 1 Milligramm, als Correctur für das in Lösung gebliebene Arseniat, zuaddirt.

Der Inhalt des Destillirgefässes, der nach Verflüchtigung des Chlorarsens bleibt, kann, wenn die Aufgabe vorliegt, noch auf die Anwesenheit anderer giftiger Metalle geprüft werden, indem man zunächst die verkohlte organische Substanz mit chlorsaurem Kalium oder Salpetersäure oxydirt und nach entsprechender Verdünnung mit Wasser die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff fällt.

Zieht man es vor, die Verflüchtigung des Chlorarsens statt mittelst Kochsalz und Schwefelsäure durch Destillation mit concentrirter Salzsäure oder durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in die mit etwas Wasser gemengte und erhitzte Substanz vorzunehmen, so ist entweder der vorbeschriebene Destillationsapparat oder die Einschaltung eines Kühlers an Stelle der ersten Vorlage zu benützen. Unerlässlich ist in beiden Fällen die Anbringung einer zweiten, mit Wasser beschickten Vorlage, um das nicht condensirte Chlorwasserstoffgas, mit welchem auch Chlorarsendämpfe entweichen, zur Absorption zu bringen. Die hiezu verwendete, auf etwaigen Arsengehalt zu prüfende Salzsäure muss mindestens das specifische Gewicht 1·12 besitzen, man wendet auch eine Säure von 1·19 specifischem Gewichte an. Das Probeobject wird mit der fünf- bis zehnfachen Menge Salzsäure übergossen, dann mit etwas einer heiss gesättigten Lösung von Eisenchlorür versetzt, um die Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure zu sichern, und nach ungefähr zweistündiger Digestion die Destillation eingeleitet. Sind etwa zwei Drittel der Gesammtflüssigkeit überdestillirt, setzt man dem Rückstande neuerdings Salzsäure zu und destillirt in gleicher Weise, um die letzten Reste des Arsens in's Destillat zu bringen. Aus dem sauren Destillate wird das Arsen als Schwefelarsen gefällt, das, wenn es zur Wägung sich nicht rein genug erweist, weiterer Reinigung durch Oxydation mit bromhältiger Salzsäure u. dgl. zu unterziehen ist. Zum Vortheile kann für dieses Verfahren dem Vorstehenden gegenüber nur geltend gemacht werden, dass der Destillationsrückstand wegen seines geringeren Salzgehaltes zu weiteren Untersuchungen auf etwa vorhandene nicht verflüchtigbare giftige Metallverbindungen geeigneter ist.

Prüfung arsenverdächtiger Gegenstände nach Rheinsh.

Sind Tapeten, Spielsachen, gefärbte Papiere und sonstige Gebrauchsgegenstände auf einen Arsengehalt zu prüfen und genügt der qualitative Nachweis, so bringt man Streifen derselben oder die von der Unterlage durch Abschaben abgelöste färbige Schichte in ein kleines Becherglas, giesst arsenfreie concentrirte Salzsäure zu, und bringt, nachdem bei gelinder Digestion der Farbstoff in Lösung gebracht ist, einen Theil der letzteren in ein Reagensglas, in dem ein dünner, spiralig zusammengebogener Kupferstreifen sich befindet. Nach einiger Zeit, während welcher das Reagensglas im Wasserbade erwärmt wurde, entfernt man den Kupferstreifen, spült denselben mit destillirtem Wasser ab und prüft ihn auf Arsen (vergl. pag. 265). Dabei ist sich gegenwärtig zu halten, dass auch Antimon-,

Quecksilber-, Wismuthverbindungen auf Kupferblech abgeschieden werden, dass auch schweflige Säure ähnlich gefärbte Ueberzüge auf Kupfer hervorruft, daher aus letzteren allein, ohne weitere Prüfung, kein Schluss auf die Anwesenheit von Arsen gezogen werden darf.

Prüfung von Anilinfarbstoffen auf Arsengehalt, Die Prüfung von Anilinfarben auf Arsen wird durch Destillation einiger Gramme derselben mit starker Salzsäure unter Zusatz von Eisenchlorür ausgeführt. Sind gefärbte Fruchtsäfte auf Arsen zu prüfen, so muss eine etwas grössere Menge derselben zur Untersuchung verwendet werden, und zwar entweder derart, dass man sie mit Wasser verdünnt, nach Zusatz von etwas Salzsäure längere Zeit mit einem spiralig gewundenen Kupferblech digerirt und letzteres, nachdem es abgespült und getrocknet ist, in einer Glühröhre im Wasserstoffstrome erhitzt, um das Arsen daraus in elementarer Form abzuscheiden, oder so, dass man dieselben zunächst durch Behandeln mit starker Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure von der organischen Substanz durch Oxydation befreit und, nachdem die Salpetersäure durch Erhitzen bis zur Entwicklung schwefelsaurer Dämpfe vollständig entfernt ist, die rückbleibende saure Lösung im Marsh'schen Apparate auf Arsen prüft.

von Mineralwässern, Behufs des Nachweises des Arsens in Mineralwässern muss ein grosses Quantum (20 bis 50 Liter) derselben nach Zusatz von Salpetersäure zur Trockene eingedampft, der Rückstand durch Erhitzen mit concentrirter reiner Schwefelsäure von der Salpetersäure vollständig befreit und dann im Marsh'schen Apparate geprüft werden.

der Zimmerluft. Die Luft von Zimmern, die mit arsenhältigen Tapeten bekleidet sind, kann theils in Folge Verstäubung, theils in Folge der Entwicklung von Arsenwasserstoff als arsenhältig in Verdacht gezogen werden. Zur Prüfung solcher Luft beschickt man ein etwa 60 Centimeter langes, strengflüssiges Verbrennungsrohr von Kaliglas, im ersten Drittel mit ausgeglühtem, zuvor noch mit Salzsäure ausgekochtem Asbest; die übrigen zwei Drittel werden mit in gleicher Weise gereinigtem, hierauf aber mit reiner Kalilauge (die, leichter als Natronlauge, absolut frei von Arsen erhaltbar ist) durchfeuchtetem Asbest locker gefüllt. Das eine, dem Kali-Asbest nächst befindliche Ende des Verbrennungsrohres wird mit einem Aspirator, unter Einschaltung eines mit Wasser gefüllten Kugelapparates, der den Gang der Luftblasen zu controliren ermöglicht, verbunden, das andere, den trockenen Asbest enthaltende Drittel des Verbrennungsrohres wird bis zum Glühen erhitzt, während mittelst des Aspirators mindestens 100 Liter Luft im langsamen Strome durch das offen gebliebene Rohr gesaugt werden. Die beim Durchgange durch die glühende Asbestschichte gebildete arsenige Säure wird von dem mit Kali befeuchteten Asbest aufgenommen; nach Beendigung des Versuches zieht man den letzteren mit heissem Wasser aus, filtrirt die kalische Flüssigkeit, die, mit Schwefelsäure angesäuert, im Marsh'schen Apparate auf Arsen zu prüfen ist.

Solutio arsenicalis Fowleri. Fowler'sche Arsenlösung.

Diese Lösung wird nach den Vorschriften der Pharmacopoeen zumeist derart hergestellt, dass je 1 Gramm kohlensaures Kalium und 1 Gramm Arsenigsäureanhydrid in 100 Grammen Lösung enthalten sein sollen. Die Mengen zwischen Carbonat und Arsenik entsprechen keinem Aequivalentverhältnisse; zur Bildung des sogenannten neutralen Kaliumarsenits AsO_2K wären auf 100 Theile Arsenigsäureanhydrid 69·6 Theile Kaliumcarbonat erforderlich. Insoferne ist von letzterem ein Ueberschuss vorhanden, der zur Bildung mehrbasischer Salze, zu deren Entstehung jedoch die Reactionsbedingungen fehlen, disponibel wäre.

Im Vergleiche mit dem Präparate der sechsten Ausgabe ist nebst dem Verhältnisse 1 : 100 auch die Aenderung eingetreten, dass, wie in den meisten ausländischen Pharmacopoeen, der Zusatz von aromatischem Spiritus vorgeschrieben ist. Durch diesen Zusatz soll die Entstehung von Schimmelpilzen und die theilweise

Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure verhindert werden. Dadurch lässt sich jedoch der Forderung, die Lösung solle klar und farblos sein, schwer genügen, denn durch den Zusatz des Spiritus aromaticus erfolgt von sich ausscheidenden ätherischen Oelen eine Trübung und erst nach geraumer Zeit die Klärung. Die in Vorschlag gebrachten Klärungsmittel, Thonerdehydrat, Magnesia alba u. dgl., erwiesen sich als unzulässig und ungenügend.

Die vorgeschriebene quantitative Prüfung kann nur dann ein richtiges Resultat ergeben, wenn aus der Probe durch Verdunstung der Alkohol und die ätherischen Oele entfernt sind und die stark alkalisch reagirende Lösung mit Salzsäure neutralisirt wurde. Bei Vernachlässigung dieser Vorsichten muss die Bestimmung fehlerhaft werden, weil einerseits das vorhandene kohlensaure Kalium als auch die ätherischen Oele auf Jod bindend wirken und solcher Art eine grössere Menge Jod in Anspruch genommen wird, als dem Arsenigsäuregehalte entspricht. Eine ältere, länger in lufthältigen Flaschen aufbewahrte Lösung enthält jedoch auch Arsensäure, und würde demnach der Arsengehalt solcher Lösung einerseits zu hoch, anderseits zu gering befunden und doch in beiden Fällen eine unrichtige Bestimmung getroffen werden. Für solche Fälle würde eine gewichtsanalytische Bestimmung der volumetrischen vorzuziehen sein. Statt dem von der Pharmacopoe vorgeschriebenen Verfahren wäre, um über die wirklich vorhandene Arsenmenge Aufschluss zu erhalten, die Verwendung einer Zehntelnormaljodlösung empfehlenswerther. Bestimmung des Arsengehaltes.

Acidum arsenicum. Arsensäure H_3AsO_4. Moleculargewicht = 141·74.

Wird Arsenigsäureanhydrid (4 Theile) mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·35 (3 Theile) in einem geräumigen Gefässe zusammengebracht, so tritt alsbald unter steter Steigerung der Temperatur und reichlicher Entwicklung von salpetrigsauren Dämpfen die Oxydation unter Bildung von Orthoarsensäure H_3AsO_4 ein. Die erhaltene behufs Entfernung der letzten Reste von Salpetersäure verdampfte Lösung ist syrupdick, vom specifischen Gewichte 2, sehr sauer und setzt bei starker Kälte farblose, durchsichtige Krystalle ab, von der Formel $2\,AsH_3O_4 + H_2O$, die äusserst zerfliesslich sind und sich in Wasser leicht lösen. Beim Erhitzen auf 100° schmelzen sie und geben unter Abscheidung eines krystallinischen Pulvers von Orthoarsensäure ihr Krystallwasser ab. Bis 180° erhitzt, entsteht Pyroarsensäure $H_4As_2O_7$ (auch Diarsensäure genannt), welche beim weiteren Erhitzen auf 200° in Metarsensäure HAs_3O_3 übergeht. Beide diese Säuren lösen sich im Wasser unter Erhitzung und verwandeln sich in gewöhnliche Arsensäure. Werden diese Säuren noch höheren Temperaturen ausgesetzt, so geben sie Wasser ab und werden in Arsensäureanhydrid verwandelt, das beim Liegen in der Luft Wasser aufnimmt und zerfliesst. Darstellung. Eigenschaften.

Im Handel kommt diese Säure als syrupdicke Flüssigkeit vor. Dieselbe entwickelt mit Zink oder Eisen in Berührung Wasserstoffgas, ist gleichzeitig eine andere Säure vorhanden, so bildet sich Arsenwasserstoff. Wie bereits (pag. 276) erwähnt, wird diese Säure durch viele reducirende Substanzen zu arseniger Säure verwandelt, durch Schwefelwasserstoff beim Erwärmen unter Abscheidung von reichlichen Mengen Schwefel als Arsentrisulfid gefällt. Die Salze der Arsensäure sind mit jenen der Phosphorsäure isomorph und zeigen auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit und sonstigen Eigenschaften mit den analogen phosphorsauren Verbindungen viele Aehnlichkeit. Die Salze der Meta- und Pyroarsensäure sind unbeständig. Die Orthoarsensäure gibt in neutralen Lösungen mit Silbernitrat, einen rothbraunen, in Salpetersäure ebenso wie in Ammoniak löslichen Niederschlag, mit neutralem essigsaurem Blei entsteht ein weisser Niederschlag, der auf Kohle vor dem Löthrohr geglüht unter Entwicklung von nach Knoblauch riechenden Dämpfen reducirt wird. Mit molybdänsaurem Ammoniak in salpetersaurer Lösung erwärmte Arsensäure erzeugt einen gelben, der Phosphorsäure-Verbindung ganz ähnlichen Niederschlag. Die Verbindung der Arsensäure mit Reactionen.

Magnesium und Ammonium dient, wie bereits (pag. 274) erörtert, zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Arsens. Dieselbe hinterlässt beim vorsichtigen Glühen pyroarsensaures Magnesium, $Mg_2As_2O_7$.

Die concentrirte Arsensäure zieht, auf die Hand gebracht, Blasen, wie sie bei Verbrennungen entstehen. Wirkt die stark mit Wasser verdünnte Lösung häufig auf die Haut der Hände, so entstehen schmerzhafte Empfindungen unter den Nägeln und starke Anschwellungen der Finger, die sich bis in den Vorderarm erstrecken. Häufiges Waschen mit Kalkwasser behebt das Uebel.

In der Technik findet die Arsensäure häufige Verwendung und wird vorzüglich zur Bereitung des Anilinroths (Fuchsin) benützt.

Schwefelverbindungen des Arsens.

Von den Schwefelverbindungen des Arsens sind das Arsendisulfid As_2S_2 und das Arsentrisulfid A_2S_3 zu erwähnen. Beide kommen als Mineralien in der Natur vor. Ersteres unter der Bezeichnung Realgar, Sandarach, rothes Rauschgelb besitzt eine rubin- oder morgenrothe Farbe und wird durch Zusammenschmelzen in dem erforderlichen Verhältnisse von Arsen und Schwefel künstlich dargestellt und als rothes Arsenglas, Arsenrubin in den Handel gebracht. Das Arsentrisulfid führt als Mineral den Namen Operment, Auripigment, Rauschgelb, wird künstlich durch Sublimation eines Gemisches aus Arsentrioxyd und Schwefel dargestellt und ist, wie auch das künstlich dargestellte Arsendisulfid, ein wechselndes Gemisch aus Schwefel und Arsenigsäureanhydrid. Das sogenannte gelbe Arsenglas des Handels enthält gewöhnlich nur 1—2 Procente Arsentrisulfid. Das unter dem Namen Rhusma im Orient zur Entfernung der Barthaare benützte Gemisch aus Operment, gelöschtem Kalk und Wasser verdankt seine Wirksamkeit dem Calciumsulfhydrat.

Die Arsensulfide lösen sich in Alkalien und deren Carbonaten unter Bildung von Verbindungen, in welchen das Alkali als Base und die Schwefelverbindung des Arsens als Säure fungirt. $2\,As_2S_3 + 4\,KOH = 2\,H_2O + KAsO_2 + 3\,KAsS_2$. Das gebildete Sulfarsenit (Thioarsenit) $KAsS_2$ wird durch Säuren unter Abscheidung von Arsentrisulfid zersetzt.

Acidum benzoicum. Benzoësäure $(C_6H_5)COOH$. Moleculargewicht 121·71. Phenylcarbonsäure.

Nach der Vorschrift der Pharmacopoe wird direct die aus der Benzoë durch Sublimation gewonnene Benzoësäure als officinelles Präparat gefordert, zugleich aber auch verlangt, dass die Säure frei von Zimmtsäure sein müsse, woraus folgt, dass nur Siambenzoë (auch Surinambenzoë), nicht aber die weit schöner aussehende Mandelbenzoë von Sumatra (Penangbenzoë) zur Darstellung verwendet werden soll.

Darstellung aus der Benzoë durch Sublimation,

Behufs Darstellung der Benzoësäure auf dem Wege der Sublimation wird das zerkleinerte Harz auf dem Boden einer flachen eisernen Pfanne von etwa 20 Centimetern Durchmesser und 5 Centimeter Höhe ausgebreitet, über die Oeffnung der Pfanne ein locker gefilztes, weisses Filterpapier gespannt und über den Rand dicht angeklebt. Darüber steckt man einen kegelförmigen Hut von dichtem, geleimtem Papier, der den Rand der Pfanne übergreift und gleichfalls daran dicht befestigt wird. Statt des Papierhutes wendet man, besonders wenn die Operation in grösseren Dimensionen ausgeführt wird, einen cylindrischen Aufsatz u. dgl. an, dem eine Form gegeben ist, durch welche das Zurückfallen der condensirten Säure auf die papierne Scheidewand möglichst verhindert wird.

Der so beschickte Apparat wird auf einer eisernen Platte, die mit Sand bestreut ist, langsam erhitzt, so dass die Temperatur nicht viel über 170° steigt, dagegen muss die Einwirkung der Wärme einige Stunden anhalten, um eine günstigere Ausbeute zu gewinnen, die selten 10 Procente des Harzes, das 15 Procente Benzoësäure enthält, erreicht. Nach dem vollständigen Erkalten wird der Papierhut abgenommen und die daselbst sowie an der Papierscheidewand angesammelte Säure mittelst einer Federfahne abgekehrt. Der auf diese Weise gewonnenen Harzbenzoësäure

ist eine geringe Menge einer flüchtigen, angenehm riechenden Substanz beigemengt, welcher bei der medicinischen Anwendung eine besondere Bedeutung beigelegt wird und die zusammengesetzte Aether der Benzoësäure, Guajacolverbindungen, Vanillin, Brenzcatechin etc. enthält.

Auf nassem Wege stellt man die Benzoësäure aus einem innigen Gemenge von 1 Theile gepulverten Benzoëharz, $^1/_2$ Theil Kalkhydrat mit 10 Theilen Wasser dar, welches nach mehrstündiger Digestion ausgekocht wird. Der von der Lösung durch Filtration getrennte Rückstand wird mit 4 Theilen kochenden Wassers ausgezogen, das gesammelte Filtrat auf die Hälfte seines Volumens eingedampft und dann mit Salzsäure angesäuert. Beim Erkalten krystallisirt die Benzoësäure fast vollständig heraus. Man reinigt sie durch Waschen mit eiskaltem Wasser. Bei diesem Verfahren bildet sich leicht löslicher benzoësaurer Kalk, während die harzigen Bestandtheile fast vollständig zurückbleiben. Zum günstigeren Gelingen der Operation ist es erforderlich, dass das Benzoëharz nicht in Folge zu raschen Erhitzens mit dem Kalk zu einer klumpigen Masse zusammenbacke, aus welcher die Benzoësäure nur unvollkommen auszuziehen ist. Hätte sich eine solche gebildet, so muss sie in einer Reibschale zerrieben werden. Häufig wendet man vom Kalk nur den vierten Theil vom Gewichte des Harzes an; die grössere Menge bietet jedoch den Vortheil, dass das Zusammenkleben des Harzes wirksamer vermieden und die Extraction der Benzoësäure befördert wird. Die Lösung ist meist dunkel gefärbt, weshalb auch die daraus abgeschiedenen Krystalle eine gelblichbraune Färbung zeigen. Um dies zu verhindern, versetzt man die eingedampfte Lösung mit einer gesättigten Bleichkalklösung. Dieser Zusatz muss jedoch sehr vorsichtig gemacht werden, damit die Entstehung substituirter Verbindungen vermieden werde. Anstatt mit Bleichkalk zieht man die Reinigung der abgepressten Krystallmasse durch Umkrystallisiren vor, indem man dieselbe in 20 Theile kochenden Wassers einträgt, Thierkohle zusetzt und die heisse Lösung abfiltrirt. Aus dem erkalteten Filtrat scheidet sich die Benzoësäure krystallinisch ab. Aus der Mutterlauge lässt sich der in Lösung gebliebene Rest durch Neutralisation mit kohlensaurem Natrium und Eindampfen entweder als Natriumverbindung gewinnen oder nach dem Ansäuern mit Salzsäure abscheiden.

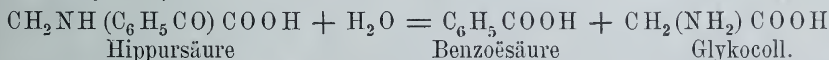
auf nassem Wege,

Zur Gewinnung der Benzoësäure aus Toluol wird dieses durch Chlor zuerst in Benzylchlorid verwandelt, welches durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (auf 1 Theil Benzylchlorid 2 Theile Wasser und 3 Theile Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·33) zunächst in Benzaldehyd und dann in Benzoësäure übergeht (vergl. Bittermandelöl). Da hiebei stets Chlor frei wird, so sind der auf diesem Wege bereiteten Benzoësäure geringe Mengen gechlorter Benzoesäure beigemengt.

aus Toluol,

Die im Handel vorkommende Benzoësäure ist grösserntheils aus dem Harn der Pferde oder Kühe gewonnen. In demselben ist die Benzoylverbindung (Benzoylamidoessigsäure) Hippursäure enthalten, welche bei der Fäulniss des Harns, aber auch durch Kochen mit starken Säuren unter Aufnahme von einem Molecül Wasser in Amidoessigsäure (Glycocoll) und Benzoësäure zerfällt:

aus dem Harn.



$$\underset{\text{Hippursäure}}{CH_2NH(C_6H_5CO)COOH} + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5COOH} + \underset{\text{Glykocoll.}}{CH_2(NH_2)COOH}$$

Gewöhnlich wird der gefaulte Harn mit Kalkmilch auf ein kleines Volumen eingedampft, die heiss filtrirte Lösung mit Salzsäure angesäuert, die beim Erkalten reichlich ausgeschiedene Benzoësäure behufs Entfernung des hartnäckig anhaftenden Harngeruchs durch Umkrystallisiren aus Wasser mittelst Thierkohle oder durch wiederholte Ueberführung in ihr Kalksalz und Zerlegen desselben mit Salzsäure gereinigt. Die Ausbeute beträgt etwa ein Fünftel der verarbeiteten Jauche.

Zahlreich sind die Bildungsweisen der Benzoësäure aus ihren Substitutionsderivaten, aus Benzoylverbindungen, aus den Derivaten des Benzols und aus letzterem selbst, deren Erörterung jedoch, da sie vorwiegend nur theoretisch wichtig sind, übergangen wird.

Eigenschaften. Die Benzoësäure krystallisirt aus ihren wässerigen oder weingeistigen Lösungen in farblosen, biegsamen, platten Nadeln oder Blättchen, die auf dem Wege der Sublimation gewonnene Säure ist häufig farblos und wird nur zuweilen bei längerem Aufbewahren gelblich. Eine gelblichbraune Farbe ist nur dann vorhanden, wenn bei der Sublimation zu grosse Hitze angewendet wurde, wobei brenzliche Oele gebildet werden. Die Benzoësäure schmilzt bei 121·4° und destillirt bei 249° ohne Zersetzung; auch bei 310° ist sie noch beständig. Ihr Dampf reizt stark zum Husten. Die Benzoësäure sublimirt schon weit unter ihrer Siedetemperatur, so dass sie sich schon auf dem Wasserbade sublimiren lässt und mit den Dämpfen des siedenden Wassers ziemlich reichlich verflüchtigt. Das Löslichkeitsverhältniss der Säure in Wasser findet sich verschieden angegeben; im Allgemeinen löst sich dieselbe mit saurer Reaction schwer in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser (bei 0° erfordert 1 Theil 640 Theile, bei 100° 17 Theile und bei 17·5° 372 Theile Wasser). Vom Alkohol bedarf 1 Theil Benzoësäure etwa 2, von Aether 3 Theile bei gewöhnlicher Temperatur zur Lösung. Auch von anderen Lösungsmitteln, von Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Petroleumäther, von fetten und flüchtigen Oelen wird dieselbe leicht aufgenommen. Durch geringe fremde Beimengungen wird sowohl die Schmelztemperatur stark herabgedrückt, wie die Löslichkeit dieser Säure erheblich vermehrt. Es kann daher die Schmelztemperatur als untrügliches Merkmal für die Reinheit der Benzoësäure gelten. Von den gewöhnlichen Beimengungen kann die Benzoësäure durch Destillation mit Wasserdampf, sowie auch durch Behandeln mit wenig Chromsäure oder mit übermangansaurem Kalium befreit werden.

Vorkommen. Die Benzoësäure kommt theils frei, theils als Aether in verschiedenen Harzen und Oelen, im Storax, Drachenblut, Peru- und Tolubalsam, im Zimmt- und Cassiaöl, im Castoreum, auch in manchen Pflanzen, im Steinklee, Waldmeister, in den Preisselbeeren, in der Kalmuswurzel, auch in Educten des Thierkörpers vor. Innerlich genommen, wird sie mit dem Harn als Hippursäure ausgeschieden.

Chemisches Verhalten. Als bemerkenswerthe Eigenschaften der Benzoësäure sind noch hervorzuheben, dass verdünnte Salpetersäure, Chromsäure, Uebermangansäure auf dieselbe selbst beim Kochen nur wenig oxydirend wirken, dass concentrirte Schwefelsäure die Benzoësäure löst, dieselbe aber auf Zusatz von Wasser wieder unverändert abscheidet. Mit den Basen bildet sie Salze, die gut krystallisiren, meist in Wasser und Alkohol löslich sind; von den meisten Säuren wird die Benzoësäure aus ihren Salzen ausgeschieden, sie treibt in wässerigen Lösungen allerdings die Kohlensäure aus, wird aber in alkoholischer Lösung das benzoësaure Kali durch die Kohlensäure zersetzt.

Durch charakteristische Fällungsmittel oder durch Farbenreactionen ist die Benzoësäure nicht erkennbar; ihre Löslichkeitsverhältnisse gestatten leicht eine Trennung und Erkennung. Man kann sie aus wässerigen Lösungen, nachdem sie durch andere Säuren frei gemacht ist, durch Schütteln mit Aether, Chloroform etc. ausziehen. Die Lösbarkeit der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels gebildeten Krystalle in Wasser, ihr Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten bieten Anhaltspunkte zu ihrem Nachweise. Erwärmt man eine wässerige Lösung mit Natriumamalgam (dargestellt durch Zusammenschütteln von 3—4 Theilen Natrium mit 100 Theilen Quecksilber), so tritt der Geruch von Bittermandelöl auf. Salpetersaures Silber erzeugt in genau neutralisirten Lösungen der Benzoësäure einen weissen, in kochendem Wasser löslichen Niederschlag. Neutrales Eisenchlorid gibt einen fleischfarbigen, in Essigsäure nicht löslichen Niederschlag, dem Ammoniak die Benzoësäure entzieht.

Salze. Unter den Salzen der Benzoësäure ist in Rücksicht seiner arzneilichen Verwendung das b e n z o ë s a u r e N a t r i u m zu erwähnen, welches im krystallisirten Zustande die Zusammensetzung zeigt $C_6H_5COONa + H_2O$ und durch Auflösen von 1 Molecüle Natriumhydroxyd (40 Gewichtstheile) und 1 Molecüle Benzoësäure (122 Gewichtstheile) in Wasser dargestellt wird. Die verdunstete Lösung wird in wenig Wasser aufgenommen und durch Zusatz von Alkohol, in welchem das Salz

weniger löslich ist, zum Krystallisiren gebracht. Mit einem Molecüle Benzoësäure bildet es ein saures Salz. Man legt auch bei diesem Präparate einen besonderen Werth darauf, dass es mit sublimirter Benzoësäure dargestellt werde, indem die Heilwirkung vorwiegend dem brenzlichen Oele zugeschrieben wird.

Prüfung auf die Reinheit.

Die Reinheit der Benzoësäure ist, wie bereits erwähnt, vorzüglich an ihrem Schmelzpunkte und ihren Löslichkeitsverhältnissen erkennbar. Sie muss einen angenehm vanilleartigen, keineswegs brenzlichen oder fauligen Harngeruch besitzen, beim Erhitzen schmelzen und dann, ohne einen Rückstand zu lassen, sich verflüchtigen (auf nassem Wege dargestellte Säure hinterlässt meist eine geringe Menge Asche). Gleiche Theile Säure und übermangansaures Kalium, mit 10 Theilen Wasser erwärmt, dürfen nach dem Erkalten nicht den Geruch nach Bittermandelöl bewirken, womit die Gegenwart von Zimmtsäure nachgewiesen wird. Um zu erkennen, ob die Säure wirklich aus dem Harze durch Sublimation dargestellt sei, werden Reactionen herangezogen, welche auf die dieser Säure anhaftenden Substanzen, nicht aber auf die Benzoësäure selbst verändernd wirken. Es wird verlangt, dass 0·1 Gramm der Säure mit 1 Cubikcentimeter Ammoniak eine gelbe bis bräunliche trübe Lösung (bedingt durch die brenzlichen Stoffe) gebe, die nach Zusatz von 2 Cubikcentimeter verdünnter Schwefelsäure und 5 Cubikcentimeter $\frac{1}{100}$ Normal-Chamäleonlösung nach Verlauf von 8 Stunden fast farblos werden solle.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure muss bei gelinder Erwärmung ohne Aufbrausen und ohne erhebliche bräunliche Färbung erfolgen; träte die eine oder die andere Erscheinung auf, so wäre dadurch eine Beimengung von Oxalsäure oder von Hippursäure, Citronsäure, Weinsäure, Zucker und dgl. nachgewiesen. Eisenchlorid darf in der neutralisirten Lösung der Benzoësäure in der vom entstandenen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit keine violette Färbung erzeugen, Salicylsäure u. dgl.

Beträgt die Menge der Zimmtsäure, welche die Benzoësäure beigemengt enthält, mindestens 10 Procente, so lässt sich, weil das Moleculargewicht der Zimmtsäure (148) erheblich grösser ist als das der Benzoësäure (122), auch durch Neutralisation einer abgewogenen Menge der Benzoësäure mit der Zehntelnormal-Natronlösung, wobei Phenolphtaleïn als Indicator zu wählen ist, Aufschluss über die Grösse der Beimengung erhalten. Jedes Cubikcentimeter Zehntelnormalalkali entspricht 0·0122 Grammen Benzoësäure. Die aus Toluol gewonnene Benzoësäure kann durch chlorhältige Producte verunreinigt sein, die jedoch nicht insgesammt in einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung durch salpetersaures Silber angezeigt werden, weshalb zu ihrem Nachweise es nöthig ist, eine kleine Probe (etwa 0·2 Gramme) mit chlorfreiem, kohlensaurem Calcium unter Zusatz von etwas Wasser zur Trockene zu bringen, hierauf bis zum Glühen zu erhitzen, den erkalteten Rückstand in stark verdünnter Salpetersäure zu lösen und die filtrirte Lösung mit salpetersaurem Silber zu prüfen. Es darf höchstens eine schwache Opalisirung, keinesfalls eine Fällung eintreten.

Substitutionsproducte und Derivate der Benzoësäure.

Zahlreich sind die Derivate und Substitutionsproducte der Benzoësäure. Ihr chemisches Verhalten ist in vielen Punkten dem der Essigsäure analog. So wie in dieser die Carboxylgruppe an Methyl gebunden ist, so ist dieselbe in der Benzoësäure an Benzol C_6H_6 gebunden, in welchem ein Wasserstoffatom durch Carboxyl ersetzt ist. Die 6 Kohlenstoffatome des Benzols sind untereinander zu einem ringförmigen Kerne derart verbunden, dass jedes Kohlenstoffatom mit seinen seitlichen sich abwechselnd in einfacher und doppelter Bindung befindet, so dass jedes Kohlenstoffatom nur je eine Affinität besitzt, die durch Wasserstoff gesättigt wird.

Schon vom theoretischen Standpunkte lässt sich erwarten, dass sowohl in der Carboxylgruppe als im Benzolkerne selbst verschiedene Substitutionsprocesse sich hervorrufen lassen und dadurch die Bildung zahlreicher Derivate bewirkt werden kann.

In Folge der Einwirkung auf die Carboxylgruppe entstehen folgende Verbindungen:

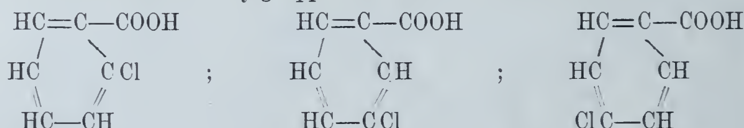
Wirkt auf benzoësaures Natrium oder auch auf Benzoësäure Benzoylchlorid bei höherer Temperatur, so entsteht Benzoësäureanhydrid $C_6H_5COOCOC_6H_5$. Das Benzoylchlorid C_6H_5COCl bildet sich beim Erwärmen von dreifach oder fünffach Chlorphosphor $C_6H_5COOH + PCl_5 = C_6H_5COCl + HCl + POCl_3$ mit Benzoësäure oder von Phosphoroxychlorid mit benzoësaurem Natrium. Wegen der Leichtigkeit, mit welcher das Benzoylchlorid sein Chloratom gegen andere Radicale austauscht, eignet es sich vorzüglich zur Gewinnung von Benzoylverbindungen. Nascirender Wasserstoff verwandelt es in Benzaldehyd und Benzylalkohol. Dem Benzoylchlorid verhalten sich ähnlich das Benzoyljodid, -bromid, -cyanid; das Benzotrichlorid $C_6H_5CCl_3$ geht aus dem Benzoylchlorid durch Ersatz von dessen Sauerstoff durch zwei Atome Chlor hervor und steht zur Benzoësäure in gleichem Verhältnisse wie das Chloroform zur Ameisensäure, weshalb es auch als Phenylchloroform bezeichnet werden kann. Es wird durch starkes Erhitzen von Benzoylchlorid und fünffach Chlorphosphor neben geringen Mengen von Derivaten erhalten, wird aber vortheilhafter aus Toluol dargestellt. Es verwandelt sich mit Wasser, Säuren oder Alkalien erhitzt, in Benzoësäure, mit Alkohol liefert es den Benzyläther.

Substitutionen im Benzolkerne.

Finden in den Wasserstoffatomen des Benzolkernes Substitutionen statt, so treten bei den Abkömmlingen der Benzoësäure schon in den Monosubstitutionsproducten drei Isomeriefälle auf, je nach der relativen Stellung, welche die Carboxylgruppe zu den substituirenden Elementen oder Atomgruppen einnimmt. Die Substitution findet nämlich an dem der Carboxylgruppe nächstliegenden Kohlenstoffatom statt — Orthostellung —, oder es liegt ein Kohlenstoffatom — Metastellung —, oder es liegen zwei Kohlenstoffatome dazwischen — Parastellung. Da die Substitution nicht auf ein Wasserstoffatom beschränkt bleibt, sondern auch zwei und drei Wasserstoffatome ersetzt werden, dieser Ersatz aber nicht blos von den gleichartigen Elementen oder Atomgruppen, sondern auch von verschiedenen stattfinden kann, so gestalten sich die dadurch möglichen Isomeriefälle noch weit complicirter. Deren Anzahl wird weiters erhöht, wenn die Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt werden und auch in diesen wieder Substitutionen erfolgen. Die in diesen Benzoësäurederivaten eingetretenen Substituenten lassen sich leichter, als dies bei den Substitutionsproducten des Benzols selbst der Fall ist, eliminiren. Durch den Eintritt negativer Gruppen oder Elemente wird die Acidität der substituirten Benzoësäure erhöht, durch den Eintritt von electro-positivem Amid dagegen derart abgeschwächt, dass die Amidobenzoësäure neben schwach sauren Eigenschaften zugleich auch basische besitzt.

Chlorbenzoësäuren.

Durch den Eintritt der Halogone entstehen die zahlreichen Chlor-, Brom-, Jodbenzoësäuren. Von Chlorbenzoësäuren sind zu erwähnen: Die Orthochlorbenzoësäure, Chlorsalylsäure, die Metachlorbenzoësäure und die Parachlorbenzoësäure, Chlordracylsäure; allen dreien kommt die Formel $C_6H_4ClCOOH$ zu. Ihr Unterschied ist begründet durch die relative Stellung des Chloratoms zur Carboxylgruppe und wird aus den Schemen:



ersichtlich.

Von der Dichlorbenzoësäure sind drei, von der Trichlor- und Tetrachlorbenzoësäure zwei isomere Verbindungen bekannt. Aehnlich verhält es sich mit den Bromderivaten der Benzoësäure, wobei noch zu bemerken ist, dass auch zwei Chlorbrombenzoësäuren dargestellt wurden. Von den Jodderivaten sind nur drei Monojodbenzoësäuren hergestellt.

Nitrobenzoësäuren.

Die Nitroderivate der Benzoësäure bilden sich theils direct aus der Benzoësäure oder ihren Abkömmlingen durch Einwirkung von Salpetersäure.

theils durch Oxydation von nitrirten Toluolen etc. Man kennt ausser den drei Mononitrobenzoësäuren $C_6H_4(NO_2)COOH$ noch fünf Dinitro-, eine Trinitro- und eine grosse Zahl Chlor-, Brom-, Jodnitrobenzoësäuren.

Aus den Mononitrobenzoësäuren gehen durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff die Amidobenzoësäuren hervor, $C_6H_4(NO_2)COOH + 6H = C_6H_4(NH_2)COOH + 2H_2O$, aus welchen durch die Einwirkung der salpetrigen Säure Diazo- und Azoverbindungen hervorgehen.

Amidobenzoësäuren.

Die Diamidobenzoësäuren, $C_6H_3(NH_2)_2COOH$ — es sind deren vier bekannt — entstehen zum Theile aus den Dinitrobenzoesäuren, zum Theile aus Nitroamidobenzoësäuren durch Reduction, sie enthalten an Stelle des Nitrorestes (NO_2) den Ammoniakrest (NH_2). Sie besitzen nur schwachsaure, dagegen ausgeprägte basische Eigenschaften und zerfallen leicht in Kohlensäure und Diamidobenzol.

Die Nitroamidobenzoësäuren $C_6H_3(NO_2)NH_2COOH$ stehen zwischen den Dinitro- und Diamidobenzoësäuren, werden zum Theile durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium aus der Dinitrobenzoësäure, zum Theile auf anderen Wegen gewonnen. Durch Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung wird deren Amid durch Wasserstoff substituirt, so dass wieder Mononitrobenzoësäuren entstehen.

Von Triamidosäuren ist nur eine, die Triamidobenzoësäure, bekannt, $C_6H_2(NH_2)_3COOH$. Sie besitzt deutlich saure Eigenschaften und fungirt auch als zweisäurige Base.

Hydroxybenzoësäuren.

Durch Vertretung von Wasserstoffatomen im Benzolkerne durch Hydroxyl (OH) gehen zahlreiche Oxysäuren der Benzoësäure hervor, man kennt drei Oxybenzoësäuren $C_6H_4(OH)COOH$, fünf Dioxy- $C_6H_3(OH)_2COOH$ und zwei Trioxybenzoësäuren $C_6H_2(OH)_3COOH$. Die Monoxybenzoesäuren werden aus der Chlor-, aber auch aus der Amidobenzoësäure, und zwar aus jener durch Schmelzen mit Kalihydrat, aus dieser durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten, entstehen aber auch, durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium u. s. w. Die Orthooxybenzoësäure führt den gewöhnlichen Namen Salicylsäure und findet unter diesem ihre Besprechung.

Von den Dioxybenzoësäuren führt die Orthoverbindung den Namen Protocatechusäure, die Metaverbindung wird zumeist γ-Resorcylsäure und die Paraverbindung Hydrochinon- oder Oxysalicylsäure genannt. Von den Trioxybenzoësäuren ist die Gallussäure und ihr Anhydrid, die Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9$, mit welchem das Tannin (die Galläpfelgerbsäure, vgl. Acidum tannicum, identisch sein dürfte) anzuführen.

Thiohydrobenzoësäuren.

Von den Verbindungen, in welchen an Stelle des Hydroxyls in der Benzoësäure das Hydrosulfuryl (HS) fungirt, und Thiohydrobenzoësäuren genannt werden, ist bislang nur eine genauer untersucht, die Metathiohydrobenzoësäure $C_6H_4(SH)COOH$; sie ist von den Thiobenzoësäuren zu unterscheiden, in welchen ein Sauerstoffatom der Carboxylgruppe durch ein Schwefelatom ersetzt ist. C_6H_5CSOH oder C_6H_5COSH.

Sulfanbenzoësäuren.

Unter Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure entstehen die ehemals sogenannten Sulfobenzoësäuren $C_6H_4(SO_3)COOH$, in welchen ein Wasserstoff des Benzolkernes durch den Reactionsrest SO_2OH ersetzt ist. Da dieser Rest noch die Function einer einbasischen Säure hat, so erhalten die betreffenden Verbindungen die Bezeichnung Sulfonsäuren, indem sich dieselben den Carbonsäuren an die Seite stellen, wie diese aus dem Kohlensäurehydrat $CO{OH \atop OH}$, so leiten sich jene aus dem Schwefelsäurehydrat ab, indem an Stelle eines Hydroxyls ein Kohlenwasserstoffrest eintritt. Würden beide Hydroxyle durch solche Reste vertreten, so entstehen die Sulfone, analog den Ketonen aus den Carbonsäuren. Von der Benzoësulfonsäure sind gleichfalls drei isomere Verbindungen bekannt. Auch in diesen können weitere Substitutionen stattfinden, wobei die Brom-, Chlor-, Nitro-, Oxy-, Dioxysulfonsäuren erhalten werden. In der Benzoësulfonaminsäure $C_6H_4(SO_2NH_2)COOH$ ist an

Stelle der Hydroxylgruppe die Amidogruppe getreten. Eine Benzoëdisulfonsäure $C_6H_3(SO_2OH)_2COOH$ wird durch Erhitzen der Benzoësäure mit rauchender Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid erhalten. Aus der Benzoësulfonaminsäure geht unter Abspaltung von Wasser das Anhydrid derselben hervor, welches nunmehr unter der Bezeichnung Saccharin im Verkehre vorkommt $C_6H_4{}^{COOH}_{SO_2NH_2} = H_2O + C_6H_4{}^{CO}_{SO_2}NH$ Benzoësäuresulfimid.

Benzaldehyd. Bittermandelöl C_6H_5CHO. Moleculargewicht 106.

Der Benzaldehyd kann als Repräsentant der aromatischen Aldehyde gelten, die sich sowohl nach ihren Bildungsweisen wie nach ihren Eigenschaften den Aldehyden der Fettkörper (vgl. Acetaldehyd pag. 255) enge anschliessen, von letzteren jedoch sich wesentlich dadurch unterscheiden, dass sie bei Einwirkung alkoholischer Kalilösung nicht wie letztere in Aldehydharze verwandelt werden, sondern in die entsprechenden Säuren und Alkohole übergehen, indem gleichzeitig einerseits eine Oxydation, andererseit eine Reduction stattfindet $2\,C_6H_5CHO + KOH = C_6H_5COOK$ und $C_6H_5CH_2OH$ (Benzylalkohol). Auch gegen Ammoniak reagiren sie in anderer Art. Es reagiren 3 Molecüle Benzaldehyd und 2 Molecüle Ammoniak aufeinander und es entsteht unter Ausscheidung von Wasser Hydrobenzamid $3\,C_6H_5CHO + 2\,NH_3 = 3\,H_2O$ und $(C_6H_5CH)_3N_2$.

Vorkommen. Der Benzaldehyd findet sich fertig gebildet in der Sumatrabenzoë und tritt als Spaltungsproduct des Amygdalins auf, das in den bitteren Mandeln und in verschiedenen, der Familie der Amygdaleen und Pomaceen angehörigen Pflanzen enthalten ist. Künstlich wird er in grösseren oder kleineren Mengen aus vielen aromatischen Verbindungen theils auf dem Wege der Oxydation, theils auch durch Reductionsprocesse dargestellt.

Gewinnung; Gewonnen wird der Benzaldehyd aus den durch Auspressen vom fetten Oele befreiten bitteren Mandeln durch ein ähnliches Verfahren, wie bei der Bereitung des Bittermandelwassers vorgegangen wird (vgl. Aqua amygdalarum amararum pag. 155), nur wendet man eine geringere Wassermenge an und destillirt mit gespannten Wasserdämpfen, wobei schon die ersten Portionen die reichsten an blausäurehältigem Bittermandelöl sind. Die Ausbeute ist wechselnd, steigt selten über 1 Procent vom Gewichte der bitteren Mandeln. Das vom ausgeschiedenen Oele getrennte wässerige Destillat unterwirft man nach Zusatz von Chlornatrium einer nochmaligen Destillation, um die im Wasser gelösten Theile des Bittermandelöles zu gewinnen.

Durch den vor der Destillation eingeleiteten Fermentationsprocess spaltet sich das Amygdalin unter Aufnahme von Wasser in Zucker, Benzaldehyd und Blausäure. Letztere scheint bei der Spaltung mit dem Benzaldehyd verbunden zu sein und erst bei der Destillation und bei Einwirkung von Wasser allmälig frei zu werden. $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + C_6H_5CH{}^{OH}_{CN}$.

Um blausäurefreien Benzaldehyd zu erhalten, stellt man entweder eine krystallinische Verbindung desselben mit saurem Natriumsulfit dar, die durch concentrirte Sodalösung zersetzt wird, oder man schüttelt das rohe Oel mit Kalkmilch und Eisenvitriollösung, wobei sich nach einigem Stehen Berlinerblau ausscheidet und unterwirft dann die Masse der Destillation mit Wasserdämpfen.

aus Toluol. In weitaus grösseren Mengen stellt man für den industriellen und arzneilichen Verkehr das künstliche Bittermandelöl aus dem Toluol dar. Dieses $C_6H_5CH_3$ wird zunächst unter Einwirkung von Chlor in Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$ und Benzolchlorid (Benzilidenchlorid) $C_6H_5CHCl_2$ und beide durch Kochen mit Braunstein und Wasser am Rückflusskühler in Benzaldehyd verwandelt. $2\,C_6H_5CH_2Cl + C_6H_5CHCl_2 + 2\,MnO_2$ geben $= 3\,C_6H_5CHO + 2\,MnCl_2 + H_2O$.

Der Benzaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende, eigenartig angenehm riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1·05, die bei 179° siedet, im Wasser schwer (1 : 300), im Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, ebenso in fetten und ätherischen Oelen löslich ist und durch Sauerstoff abgebende Körper in Benzoësäure, durch nascirenden Wasserstoff in Benzalkohol übergeht. Eigenschaften.

Das Benzaldehyd erzeugt mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung Thiobenzaldehyd C_6H_5CSH. Bei längerer Einwirkung von concentrirtem wässerigem Ammoniak entsteht, wie bereits angeführt, Hydrobenzamid, das keine basischen Eigenschaften besitzt, aber beim Erhitzen auf 130° sich in das isomere, basische und auch giftige Amarin verwandelt, welches auch direct aus Benzaldehyd unter Einwirkung einer weingeistigen Ammoniaklösung entsteht. Beim Destilliren von Amarin oder Hydrobenzamid bildet sich das um 2 Wasserstoffatome ärmere Lophin $C_{21}H_{16}N_2$, eine einsäurige Base, die beim Schütteln mit alkoholischer Kalilösung im Dunkeln leuchtet. Derivate.

Durch Einwirkung von Zink- und Salzsäure entstehen 2 isomere Hydrobenzoine $C_{14}H_{14}O_2$, die durch verdünnte Salpetersäure zu Benzoïn und Benzil $C_{14}H_{12}O_2$ und $C_{14}H_{10}O_2$ oxydirt werden. Das Benzoïn ist ein polymeres Benzaldehyd und entsteht aus letzterem directe beim Vermischen mit alkoholischer Cyankaliumlösung, scheidet sich übrigens auch aus dem Bittermandelwasser bei längerer Aufbewahrung ab. Durch Reduction geht es in Hydrobenzoin und Desoxybenzoin $C_{14}H_{12}O$ über. Die Benzaldehydverbindung mit Cyanwasserstoff $C_6H_5CH<^{OH}_{CN}$ Benzylidencyanhydrin, entsteht aus dem Benzaldehyd, wenn derselbe mit 20procentiger Blausäure digerirt wird oder durch Uebergiessen desselben auf fein gepulvertes und mit Wasser durchfeuchtetes Cyankalium und allmäliges Zusetzen der zur Zersetzung des Cyankaliums erforderlichen Menge concentrirter Salzsäure. Diese in Wasser unlösliche Verbindung ist nicht destillirbar und zerfällt bei 170° in ihre Componenten.

Da man das Benzaldehyd auch als Oxyd eines zweiwerthigen Benziliden genannten Radicals $(C_6H_5CH)O$ auffasst, so pflegt man auch die in nächsten Beziehungen damit stehenden Verbindungen als solche zu bezeichnen. Das Benzilidensulfid, Thiobenzaldehyd $(C_6H_5CH)S$ entsteht durch Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Benzaldehyd und wird, durch Erhitzen in feinvertheiltem Kupfer entschwefelt, in Dibenziliden, Stilben $C_{14}H_{12}$ überführt. Das Benzilidenchlorid, Benzalchlorid $(C_6H_5CH)Cl_2$ entsteht, wie bereits angegeben, aus dem Toluol durch Behandeln mit Chlor in der Siedetemperatur und dient zur Darstellung anderer Benzilidenverbindungen. Zahlreiche Substitutionsderivate entstehen dadurch, dass wie in der Benzoësäure im Benzolkerne Vertretungen von Wasserstoff durch Elemente oder Radicale stattfinden.

In Bittermandelöl, das längere Zeit aufbewahrt wurde, finden sich: Benzoësäure, Benzoin und harzartige Stoffe. Bei Prüfung des Bittermandelöles ist darauf zu sehen, dass es sich mit Alkohol, Aether und fetten Oelen klar in jedem Verhältnisse mische, dass die alkoholische Lösung neutrale oder nur schwach saure Reaction besitze, dass dasselbe, im Wasserbade destillirt, keine verflüchtigbaren Dämpfe, Alkohol, Chloroform etc. abgebe, sich in 3 Theilen concentrirter Salpetersäure ohne Entwicklung rother Dämpfe klar löse (Alkohol) und auch keine öligen Tropfen oder harzige Massen abscheide. Mit saurer Natriumsulfitlösung geschüttelt, soll es sich alsbald in eine krystallinische Masse verwandeln. Etwa 10 Tropfen mit der 10fachen Menge verdünnter Kalilauge geschüttelt und nach Zusatz von etwas Eisenvitriollösung erwärmt, soll die mit Salzsäure angesäuerte Lösung keinen blauen Niederschlag von Berlinerblau abscheiden (Blausäure). Eine Fälschung mit Nitrobenzol wird nachgewiesen, indem man etwa ein halbes Gramm in der 20fachen Menge Alkohol löst, dann Wasser bis zur Trübung zusetzt und die Mischung in eine Proberöhre giesst, in der Zink sich befindet, mit dem durch etwas verdünnte Schwefelsäure eine nicht zu starke Entwicklung von Wasserstoff stattfindet. Nach Prüfung des Bittermandelöles.

einigen Stunden befreit man die filtrirte Flüssigkeit durch Eindampfen von Alkohol und prüft sie ihrerseits mit Kaliumdichromatlösung (1 : 30) und kocht das Gemisch, anderseits neutralisirt man die Probe mit Natronlauge und setzt eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium zu; es tritt in beiden Fällen, besonders stärker im letzteren, eine violette Färbung auf.

Saccharin. Anhydrosulfaminbenzoësäure $C_6H_4{}^{CO}_{SO_2}>NH$.

Diese auch unter der Bezeichnung Benzoësäuresulfimid aufgeführte Verbindung wird wegen ihres ungemein süssen Geschmackes als Ersatz des Zuckers schon vielseitig verwendet. Von derselben ist das aus dem Invertzucker durch Kochen mit Kalk erhaltene und von Peligot gleichfalls Saccharin genannte Präparat wohl zu unterscheiden, letzteres krystallisirt in ansehnlichen Prismen und besitzt einen bitterlichen Geschmack.

Darstellung. Das Saccharin wird aus dem Toluol erhalten, indem man dasselbe zunächst bei 100° mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Dabei entsteht ein Gemisch aus Ortho- und Paratoluolsulfosäure $C_6H_4{}^{CH_3}_{SO_3H}$, es wird mit Calciumcarbonat gesättigt und dann durch Natriumcarbonat in die Natronsalze überführt. Letztere werden getrocknet, mit Phosphortrichlorid gemischt, über das Gemisch unter Umrühren Chlor geleitet. Hiebei entstehen Toluolsulfochloride $C_6H_4{}^{CH_3}_{SO_3Cl}$, die durch Destillation von dem gleichzeitig entstandenen Phosphoroxychlorid getrennt werden. Bei starker Abkühlung krystallisirt die Paraverbindung aus, die Orthoverbindung bleibt flüssig und wird durch Ausschleudern gewonnen, sodann durch Mischen mit kohlensaurem Ammonium in Orthotoluolsulfamid $C_6H_4{}^{CH_3}_{SO_2}NH_2$ verwandelt. Nach dem Auswaschen mit Wasser, worin das Amid schwer löslich ist, werden die Ammoniumsalze entfernt, sodann in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat das Amid in orthosulfaminbenzoësaures Kalium überführt $C_6H_4{}^{COOK}_{SO_2\,NH_2}$. Die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirte Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure die freie Sulfaminbenzoësäure aus $C_6H_4{}^{COOH}_{SO_2\,NH_2}$, welche jedoch sofort unter Wasserabspaltung in ihr Anhydrid, das Saccharin übergeht.

Das Saccharin bildet ein weisses, fast geruchloses, krystallinisches Pulver, von ungemein süssem, lange nachhaltigem Geschmack. Beim Erhitzen riecht es schwach bittermandelartig, im Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst es sich schwer (250 Theile) und ertheilt der Lösung eine schwach saure Reaction; von siedendem Wasser sowie von Alkohol erfordert es 30, vom Aether 100 Theile zur Lösung. Mit Basen und auch mit Alkaloiden verbindet es sich zu Salzen. Die Verbindungen mit Chinin, Morphin etc., zeigen einen geringeren bitteren Geschmack.

Mit wenig Resorcin und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure erhitzt, erzeugt das Saccharin (2 Milligramme) eine gelbrothe, dann dunkelgrüne Färbung. Löst man nach dem Erkalten die Masse im Wasser und übersättigt die Lösung mit Natronlauge, so macht sich eine grüne Fluorescenz bemerkbar.

Nachweis. Der Nachweis von Saccharin in Zuckerlösungen, Fruchtsäften, Wein etc. wird derart vorgenommen, dass man das Prüfungsobject, falls es alkalisch reagiren sollte, mit Phosphorsäure ansäuert und dann mit Aether oder mit einen Gemisch aus gleichen Theilen Petroleumäther und Aether auszieht und die erhaltenen Lösungen bei gelinder Wärme verdunstet. Der Rückstand besitzt einen süssen Geschmack; man nimmt ihn mit etwas schwefelsäurefreier Natronlauge auf, verdampft zur Trockene, erhitzt den Trockenrückstand etwa eine halbe Stunde lang in einem Porzellanschälchen auf 250°, löst nach dem Erkalten in wenig Wasser und prüft die Lösung einerseits auf Schwefelsäure, anderseits auf Salicylsäure, die, wenn sie vorhanden ist, sofort mit Eisenchlorid eine schön violette Färbung erzeugt. Die Bildung der Salicylsäure aus dem Saccharin erklärt sich nach dem Schema $C_6H_4{}^{CO}_{SO_2}NH + 3NaOH = C_6H_4{}^{COONa}_{OH} + NH_3 + Na_2SO_4$.

Das reine Saccharin soll beim Erhitzen fast ohne Rückstand verdampfen, von concentrirter Schwefelsäure nicht gebräunt (Zucker) und in heiss bereiteter Lösung durch Eisenchlorid weder einen Niederschlag, Benzoësäure, noch eine violette Färbung, Salicylsäure, erzeugen.

Acidum boricum. Borsäure $Bo(OH)_3$. Mischungsgewicht 61·78.

Die Borsäure hat in neuester Zeit wieder in dem Arzneischatz wegen ihrer desinficirenden und antiseptischen Wirkung Aufnahme gefunden.

Die meiste Borsäure des Handels wird derzeit in den Maremmen Toscanas, zum Theile auf den Liparischen Inseln, aus den dem Erdinnern entströmenden Wasserdämpfen (Fumarolen) durch Condensation der letzteren gewonnen. Die condensirten Wasserdämpfe liefern eine höchstens 2 Procente Borsäure haltende Flüssigkeit, aus der durch vorsichtig geleitetes Verdampfen, wozu als Wärmemittel die Suffioni selbst benützt werden, die rohe Borsäure, die bis 25 Procente Verunreinigung — schwefelsaure Salze, Kieselerde etc. — enthält, gewonnen und durch Umkrystallisiren gereiniget wird. Die solcher Art in den Verkehr gebrachte Borsäure ist noch keineswegs rein. Reinere Säure wird aus dem natürlich vorkommenden Calciumborat und aus dem Stassfurtit (Magnesiumborat in Verbindung mit Chlormagnesium) durch Zerlegung mit Salzsäure erhalten. Gewinnung.

Für den pharmaceutischen Gebrauch stellt man diese Säure aus dem Borax durch Zersetzung seiner heiss gesättigten Lösung mittelst Salzsäure oder Salpetersäure dar. Man löst 1 Theil Borax in 3 Theilen bis zum Kochen erhitztem Wasser und setzt der heiss filtrirten Lösung 1·5 Theile verdünnte Salpetersäure oder 1·6 Theile concentrirte Salzsäure zu und überlässt die Mischung an einem kühlen Orte der Krystallisation. Die hiebei ausgeschiedenen Krystalle werden gesammelt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und dann aus der vierfachen Menge kochenden Wassers umkrystallisirt. Um absolut reine Säure zu erhalten, wären die gewonnenen Krystalle nochmals aus Alkohol umzukrystallisiren. Schwefelsäure eignet sich weniger zur Abscheidung der Borsäure, weil sie letzterer so hartnäckig anhaftet, dass sie sich selbst nicht durch Umkrystallisiren davon reinigen lässt und eine hohe Temperatur erforderlich wäre, um die Trennung zu bewirken. Darstellung aus dem Borax.

Die Borsäure krystallisirt in farblosen, glänzenden, sich fettig anfühlenden Schuppen, die in 26 Theilen kalten, 3 Theilen heissen Wassers, in 6—10 Theilen Alkohol, kaum in Aether löslich sind. Die wässerige Lösung schmeckt süsslich schrumpfend, reagirt auf Lackmus sauer, auf eingetauchtes Curcumapapier rothbraun; diese Färbung tritt auch bei Anwesenheit von freier Salzsäure auf, wird erst beim Trocknen deutlich wahrnehmbar und nach dem Eintauchen in verdünnte alkalische Lösungen anfänglich blau, dann grünschwarz. Durch Alkali geröthetes Phenolphtalëin wird durch Borsäure entfärbt. Borsäure verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen schon bei 60°, noch erheblicher beim Eindampfen weingeistiger Lösungen, wobei sich Borsäureäther bildet. Glycerin nimmt in der Wärme sehr viel Borsäure auf, gleichfalls unter Bildung von borsaurem Glycerinäther. Beim Erhitzen bis zum Sieden brennen die angezündeten Dämpfe mit schön blassgrüner Färbung bis zu dem Punkte, wo Verkohlung eintritt. Auch die Alkoholflamme zeigt diese grüne Färbung und hält man freie Borsäure mittelst eines Platindrahtes in eine nicht leuchtende Flamme, so tritt ebenfalls die grüne Färbung auf. Diese Erscheinung theilt die Borsäure mit den Verbindungen des Kupfers, Thalliums und einigen Chlorverbindungen organischer Natur, Chloräthyl etc. Eigenschaften.

Die Borsäure verliert beim Erhitzen von 80° ab Wasser, und wird in Anhydrosäuren verwandelt. Erhält man die Temperatur längere Zeit auf 100°, so scheidet die Orthoborsäure $Bo(OH)_3$ 1 Molecül Wasser aus und bildet Metaborsäure BoO_2H; erhält man die Temperatur längere Zeit auf 140—160°, so verlieren 4 Molecüle Borsäure 5 Molecüle Wasser und es entsteht Pyro- oder Tetraborsäure $H_2Bo_4O_7$,

deren Constitution durch das Schema $\begin{matrix} HO & & BoOBo \\ & O< & \\ HO & & BoOBo \end{matrix}$ ausgedrückt werden kann. Wird die Hitze bis zur starken Rothgluth gesteigert, so findet unter Ausscheidung der letzten Wasserreste die Bildung von Borsäureanhydrid Bo_2O_3 statt, das eine glasige spröde Masse, die alsbald Risse und Sprünge zeigt, darstellt, an der Luft langsam Wasser anzieht und undurchsichtig wird. Mit Wasser in Berührung schwillt das Anhydrid an und geht in Orthoborsäure über.

Salze. Die Salze der Borsäure sind mannigfaltig, von manchen derselben ist die Zusammensetzung nicht sicher ermittelt. Von der Orthoborsäure kennt man wohl die normalen borsauren Aether $Bo(OC_2H_5)_3$, aber keine Metallverbindungen; als neutrale Salze betrachtet man die Verbindungen der Metaborsäure, welche sowohl mit Alkalien und alkalischen Erden, als auch mit den schwereren Metallen dargestellt werden können. Die Verbindungen der Pyroborsäure mit Basen hat man früher als saure Salze, z. B. den Borax, angesehen. Von den borsauren Salzen ist keines im Wasser absolut unlöslich, leicht löslich sind die Alkaliborate, schwer die der alkalischen Erden und auch der schweren Metalle; sie werden meist durch Fällung von löslichen Salzen der betreffenden Basen mittelst Borsäure oder borsauren Alkalien erhalten, die Niederschläge lösen sich meist im Ueberschusse der angewandten Metallsalze, nicht aber der Alkaliborate, viele aber in Ammoniaksalzen oder in freier Borsäure. Die schwer löslichen Borate werden auch durch Wasser zersetzt, beim Auswaschen mit heissem Wasser insbesondere wird ihnen Borsäure entzogen. Selbst die Alkaliborate erleiden durch Wasser eine Zersetzung. Die Borate, auch die sogenannt sauren, reagiren alkalisch und selbst bei grossem Ueberschusse von Borsäure nur neutral nie sauer, so lange sie nicht dissociirt sind.

Die Borsäure verbindet sich auch mit Säuren und zwar nicht blos mit sogenannt schwachen, sondern selbst mit Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Nachweis. Der Nachweis der Borsäure sowohl im freien als gebundenem Zustande, geschieht einfach dadurch, dass man die gepulverte Substanz mit etwas Schwefelsäure anrührt oder erwärmt, hierauf Alkohol zufügt und denselben anzündet; beim Umrühren der Mischung und insbesondere im Momente des Abbrennens bemerkt man die grüne Färbung der Flamme. Wären Kupfersalze vorhanden, müsste zuvor das Kupfer durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Eine weitere charakteristische Reaction ist die mit Curcumapapier (vgl. oben). Die quantitative Bestimmung der Borsäure ist auf directem Wege ungenau, meist wählt man umständliche indirecte Wege.

Prüfung auf die Reinheit. Nach Vorschrift der Pharmacopoe soll zu arzneilichen Zwecken nur ganz reine Borsäure (vgl. Bd. III, pag. 5) verwendet werden. Es muss sich eine Probe derselben sowohl im Wasser als im Weingeist vollkommen lösen (womit die Anwesenheit von Boraten und schwefligsauren Salzen ausgeschlossen wird), die wässerige Lösung darf einerseits durch Silberlösung keine Fällung von Salzsäure, durch Baryumnitratlösung keine Fällung von Schwefelsäure ergeben, die Probeflüssigkeit ist in beiden Fällen mit Salpetersäure anzusäuren; anderseits dürfen durch Schwefelwasserstoff und durch Schwefelammonium keine, durch Schwefelmetalle erzeugte, Trübungen entstehen. Trockene Borsäure muss sich in concentrirter Schwefelsäure farblos und ohne Gasentwicklung lösen und, mit einer frisch bereiteten Lösung von Eisenvitriol überschichtet, darf selbst nach einigem Stehen der Mischung keine braune Färbung an der Berührungsstelle beider Flüssigkeitsschichten zum Vorschein kommen (organische Substanzen, Salpetersäure).

Acidum carbolicum. Phenol. Carbolsäure C_6H_5OH, Moleculargewicht: 94. Phenolum. Acidum phenylicum. Oxybenzol, Hydroxybenzol, Phenylsäure.

Diese, als das vorzüglichste Desinfectionsmittel vielfach in der Medicin angewandte Verbindung, hat seit ihrer Entdeckung im Jahre 1834 durch Runge je nach den verschiedenen Anschauungen über ihre chemische Function und über ihre Zu-

sammensetzung sehr verschiedene Benennungen erhalten: Phenylalkohol, Phenylhydrat, Phenylsäure, Oxybenzol, Hydroxybenzol, Benzophenol, Spirol und wurde einige Zeit mit dem aus Buchentheer gewonnenen Kreosot, welches Reichenbach 1832 zuerst dargestellt hatte, als wesentlich gleich gehalten, auch im arzneilichen Gebrauche wurden beide Körper ohne Unterschied verordnet. Seitdem durch chemische Untersuchungen die wesentlichen Unterschiede zwischen beiden Körpern nachgewiesen sind, werden dieselben auch in arzneilicher Anwendung auseinandergehalten und finden in den Pharmacopoeen beide Verbindungen ihren besonderen Platz.

Die Carbolsäure findet sich sowohl im Holz- wie im Steinkohlentheer, aus letzterem wird sie gewonnen. Das Materiale hiezu liefern insbesondere die Leuchtgasfabriken. Der dabei entfallende Theer wird für sich destillirt, die ersten Antheile des Destillates bestehen nebst Wasser und Ammoniak aus dem sogenannten leichten Theeröl, das vorwiegend ein Gemenge von flüssigen, dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffen enthält, hierauf folgt das im Wasser untersinkende schwere Theeröl, in welchem Carbolsäure und dieser homologe Körper nebst Naphtalin und die für die Farbentechnik wichtigen Basen Anilin sowie Brandöle vorhanden sind. Als Destillationsrückstand bleibt das Steinkohlenpech. Zur Gewinnung der Carbolsäure wird das schwere Steinkohlentheeröl der fractionirten Destillation unterworfen, der zwischen 160—200° C. übergehende Antheil für sich gesammelt und, um aus diesen das Phenol zu extrahiren, einer Rectification unterzogen. Das hiebei gewonnene Destillat lässt man einige Zeit stehen, damit der grössere Antheil von Naphtalin auskrystallisiren könne. Das so erhaltene Product wird als rohe Carbolsäure in den Handel gebracht. Um daraus reines Phenol zu gewinnen, wird es mit sehr starker Natronlauge geschüttelt, in der sich das Phenol löst, während die beigemengten Kohlenwasserstoffe, Harze etc. ungelöst bleiben und darum nach dem Absetzen von der wässerigen Schichte leicht getrennt werden können. Die wässerige, das Phenolnatrium haltende Lösung wird zur weiteren Abscheidung der Brandharze mit etwas Kalkmilch vermischt, dann einige Tage der Luft ausgesetzt, währenddem sich bei häufigem Umrühren braune harzige Massen abscheiden, die durch Coliren getrennt werden. Die klar abgezogene Flüssigkeit wird mit dem achten bis sechsten Theile der zur Sättigung erforderlichen und durch einen Vorversuch zuvor ermittelten Menge Salz- oder Schwefelsäure versetzt. Hiedurch bringt man sowohl die braunen harzigen Substanzen als die vorhandenen Homologen des Phenols, Kresol, Xylenol etc. zur Ausscheidung, wogegen das Phenolnatrium noch in Lösung bleibt. Nach Entfernung dieser Beimengungen wird durch die eben erforderliche Säuremenge das Phenol aus dem Natriumsalze ausgeschieden, die gewonnene Oelschichte mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und rectificirt. Die ersten wasserhältigen Antheile werden für sich gesammelt, um bei späteren Rectificationen Verwendung zu finden. Die nachfolgenden Antheile bringt man in kalten Orten zur Krystallisation. Die erhaltenen Phenolkrystalle werden abgepresst und dann nochmals rectificirt, wobei die zwischen 182 und 183° übergehenden Destillate gesondert werden. Aus siedendem Petroleumäther wird das Phenol in lockeren, farblosen Krystallen gewonnen.

Vorkommen. Darstellung.

Die Carbolsäure krystallisirt in langen Nadeln, die sich in Berührung mit atmosphärischer Luft auch im Zustande grösserer Reinheit allmälig roth färben, wahrscheinlich in Folge der Oxydation mehrerer noch nicht ermittelter Substanzen (Pyrridin und Piccolinbasen?), die in sehr geringer Menge dem Phenol anhaften. Erheblicher verunreinigtes Phenol färbt sich braun. Durch Anziehung von Wasser wird es allmälig flüssig.

Eigenschaften.

Das Phenol besitzt einen eigenthümlichen, in ganz reinem Zustande nicht unangenehmen Geruch, schmeckt in wässeriger verdünnter Lösung süss, dann wenig brennend, kratzend. In concentrirtem Zustande wirkt es ätzend und ruft auf der Hau weisse, allmälig rothbraun werdende Flecke hervor. Innerlich genommen wirkt es tals Gift. Längere Zeit als Verband auf Wunden applicirt, wird es in's Blut aufgenommen und erscheint der Harn eigenthümlich dunkel gefärbt. In offener Schale

verdampft es schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher und wenn rein, ohne Rückstand bei 100°.

Die physikalischen Eigenschaften des Phenols sind nicht an absolut reinen Präparaten festgestellt, es schwanken daher noch die Angaben über dessen Schmelzpunkt, Siedepunkt, specifisches Gewicht und Löslichkeit. Laurent bestimmte den Schmelzpunkt = 34—35°, den Siedepunkt = 187—188°, das specifische Gewicht bei 18° = 1·065. An den nunmehr gereinigteren Präparaten wird der Schmelzpunkt bei 42°, der Siedepunkt bei 182—183°, das specifische Gewicht bei 15° 1·066 gefunden. Beimengung von Kresol und anderen homologen Phenolen drückt den Schmelzpunkt herab, ebenso ein geringer Wassergehalt. Das specifische Gewicht kann weniger als Criterium für die Reinheit der Carbolsäure angesprochen werden, denn eine Carbolsäure, die nur 89 Procent Phenol enthält, zeigt dasselbe specifische Gewicht 1·066, wie es für die reinste Säure angegeben wurde.

Mit wenig Wasser verbindet sich das Phenol zu einem bei 16° schmelzenden Hydrate, das auf 2 Molecüle C_6H_5OH 1 Molecül H_2O enthält. Die Löslichkeit des Phenols in Wasser wurde früher für 1 Theil zu 17—20 Theilen Wasser angegeben. Die reinsten Präparate lösen sich bei 15° schon in 14—15 Theilen Wasser, die Löslichkeit ist fast proportional der Temperaturerhöhung, so dass bei 84° eine Mischbarkeit in jedem Verhältnisse erfolgt. Durch einen Gehalt an Kresol und anderen Beimengungen wird die Löslichkeit beträchtlich vermindert. Die reine wässerige Lösung wirkt auf Lackmus nicht verändernd.

In Alkohol, Aether, Chloroform, Glycerin, Eisessig, Schwefelkohlenstoff (1 : 4), in Ammoniakflüssigkeit (1 : 2) löst sich die Carbolsäure sehr leicht; Petroleumäther nimmt in der Kälte wenig, reichliche Mengen beim Erwärmen auf. In Kali- und Natronlauge ist sie sehr leicht löslich, in kalten Lösungen kohlensaurer Alkalien aber nahezu unlöslich und selbst in der Siedhitze wird durch sie nur wenig kohlensaures Alkali zersetzt.

Aufnahmsfähigkeit des Wassers.

Der bequemeren Dispensation wegen ist in die Pharmacopoe auch eine Vorschrift zur Herstellung eines Acidum carbolium liquefactum aufgenommen. Es sollen 100 Theile der krystallisirten Verbindung mit 10 Theilen destillirtem Wasser innig gemischt werden (vergl. Band III, pag. 6). Die erhaltene Flüssigkeit bleibt bei Temperaturen über 11° C. flüssig, unterhalb derselben krystallisirt sie. 100 Theile reines Phenol vermögen 35·3 Theile Wasser aufzunehmen; da in der officinellen verflüssigten Carbolsäure bereits 9·09 Theile enthalten sind, so folgt, dass 100 Gramm derselben noch 23 Gramme Wasser zu binden vermögen, ohne dass eine Trübung erfolgt. Auf dieses Verhalten ist die Forderung der Pharmacopoe gestützt, wornach 100 Gramme der officinellen Lösung noch 23 Gramme (= 23 Cubikcentimeter) Wasser aufnehmen müssen, bevor eine bleibende Trübung eintritt. Würde weniger Wasser bis zur eintretenden Prüfung verbraucht, so wäre damit ein grösserer Wasserzusatz, als nach der Pharmacopoe zulässig ist, nachgewiesen. Nach Salzer vermögen sich 10 Gramme bei 20° verflüssigter Carbolsäure bei einem Gehalte von:

Procenten Phenol =	75 %;	75·5;	76;	77;	77·5;	78·5;	79;	80;	80·5;
mit Grammen Wasser =	0·1;	0·2;	0·3;	0·4;	0·5;	0·6;	0·7;	0·8;	0·9;
Procenten Phenol =	81·5 %;	82;	83;	83·5;	84·5;	85;	86;	87;	88;
mit Grammen Wasser =	1·0;	1·1;	1·2;	1·3;	1·4;	1·5;	1·6;	1·8;	1·9;
Procenten Phenol =	89 %;	90.							
mit Grammen Wasser =	2·0;	2·2.							

klar zu mischen.

Ermittlung des Wassergehaltes im acid. carbol. liquef.

Versetzt man also 10 Gramme Acidum carbolicum liquefactum nach und nach mit je 0·1 Grammen destillirtem Wasser, bis endlich bei heftigem Schütteln sich eine bleibende Trübung einstellt, so kann man nach vorstehender Tabelle aus der verbrauchten Anzahl von Decigrammen Wasser den Procentsatz der geprüften

Carbolflüssigkeit erkennen. Die Prüfung gibt jedoch nur bei reinem Phenol einen verwerthbaren Aufschluss, der allerdings auch nicht auf eine strengere Genauigkeit Anspruch erheben kann.

Die ungarische, die deutsche und andere Pharmacopoeen haben neben dem reinen Phenol auch noch ein Acidum carbolicum crudum aufgenommen, welches zur Desinfection von Geräthen, Abfallstoffen u. s. w. dient. Die unter der Bezeichnung rohe Carbolsäure, Carbolöl im Handel vorkommenden Flüssigkeiten, von mitunter sehr fragwürdiger Beschaffenheit und Provenienz, sind je nach Qualität schwarzbraune oder gelblichbraune, unangenehm riechende Flüssigkeiten, die aus Braunkohlentheer hergestellten sind insbesondere durch ihren widrigen, penetranten Geruch gekennzeichnet. Die rohe Carbolsäure enthält nebst Wasser und Phenol noch dessen Homologe Kresol, Phlorol etc., die an desinficirenden Eigenschaften dem Phenol nicht nachstehen, ausserdem aber auch noch Kohlenwasserstoffe, Harze u. s. w. Der Werth derselben bemisst sich nach dem Gehalte an Phenolen, der sehr wechselnd befunden wird, mitunter kaum 30 Procente erreicht, aber auch bis über 80 Procente steigt. Die Pharmacopoeen verlangen die theilweise schon durch Behandeln mit Alkalien und Rectification gereinigteren Sorten, welche gelbliche bis gelbbraune, durchsichtige, neutrale, in Wasser grösstentheils lösliche Flüssigkeiten darstellen und mindestens 50 Procente Carbolsäure enthalten sollen. Rohe Carbolsäure der Pharmacopoeen.

Die deutsche und die ungarische Pharmacopoe lassen den Gehalt der rohen Carbolsäure derart bestimmen, dass, von 10 Volumen derselben 90 Volumen einer Mischung aus gleichen Theilen 15procentiger Natronlauge und Wasser zusammengeschüttelt, nicht mehr als 1 Volumen ungelöst bleiben darf, so dass die hievon abgeschiedene alkalische Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure eine ölige Schichte geben soll, die in 30 Theilen Wasser sich vollständig löst. Bei dieser Probe löst sich die Carbolsäure und ihre Homologen in Alkali auf, die indifferenten Brandöle bleiben zurück, diese, nicht aber jene, lassen ihre Menge erkennen. Die Volumdifferenz gibt hierüber keinen Aufschluss, weil auch der Wassergehalt der rohen Säure unberücksichtigt bleibt. Die nachfolgende Löslichkeitsprobe mit Wasser ist von Wichtigkeit, weil daran die relative Menge von Homologen des Phenols, die in Wasser sehr schwer löslich sind, erkannt werden kann und in der That rohe Carbolsäuren im Handel vorkommen, die fast ausschliesslich nur Kresol und die anderen Homologen des Phenols enthalten.

Eine genauere Bestimmungsmethode besteht darin, dass man 10 Cubikcentimeter einer gut durchgeschüttelten Durchschnittsprobe der rohen Carbolsäure in einen graduirten Cylinder bringt, 10 Cubikcentimeter Petroleumäther und 80 Cubikcentimeter einer Mischung aus gleichen Theilen 15procentiger Natronlauge und Wasser zusetzt, dann die Mischung tüchtig durchschüttelt. Aus dem in der Natronlauge unlöslichen Antheile ergibt sich nach Abzug der 10 Cubikcentimeter Petroleumäther der Gehalt an Kohlenwasserstoffen etc. Er soll nicht mehr als 1 Cubikcentimeter betragen. Der Zusatz von Petroleumäther bezweckt eine raschere und besser sichtbare Scheidung der alkalischen Schichte. Man trennt diese mittelst eines Scheidetrichters von den Kohlenwasserstoffen und bringt sie in einen graduirten Cylinder, übersättigt nach Zusatz von 40 Grammen Kochsalz, wodurch die Löslichkeit der Carbolsäure vermindert wird, mit Salzsäure und schüttelt. Die nach vollständiger Klärung ausgeschiedenen Phenole sollen eine gelbbraune ölige Flüssigkeit von annähernd 9 Cubikcentimetern liefern, die in 30 Volumen Wasser sich vollständig löst und durch Eisenchlorid eine andauerndere violette Färbung annimmt. Die Violettfärbung geht um so schneller vorüber, je grösser die Menge der Homologen des Phenols ist. Ermittlung des Phenolgehaltes.

Die schärfsten qualitativen Reactionen auf Phenol sind folgende:

Fügt man zu einer wässerigen Phenollösung eine geringe Menge verdünnter Eisenchloridlösung, so tritt, sofern die Verdünnung das Verhältniss von 2000 Wasser auf 1 Phenol nicht überschreitet, eine violette Färbung ein. 2 Theile Qualitative Reactionen.

Phenol in 1 Theil concentrirtem Alkohol gelöst und mit 0·1 Theile Eisenchloridlösung vermischt, geben eine grüne Flüssigkeit, die auf Zusatz von Wasser klar bleibt und eine ziemlich beständige, schön violette Färbung annimmt. Bei dieser Reaction wird das Eisenchlorid in Chlorür reducirt, es entsteht daher auf Zusatz von Ferricyankalium ein blauer Niederschlag. Die Reaction wird bei Gegenwart verschiedener Substanzen, Glycerin, Benzoësäure, Salzsäure, Salze, beeinträchtigt oder ganz verhindert.

Setzt man zu neutraler oder nur schwach saurer wässeriger Phenollösung gesättigtes Bromwasser, so wird Phenol bei Verdünnungen von 1 : 60·000 als amorphes weisses Tribromphenol gefällt, das nach einiger Zeit eine krystallinische Textur annimmt, in verdünnter Kalilauge löst es sich und wird bei vorsichtigem Säurezusatz wieder abgeschieden. Ein grosser Ueberschuss von Brom veranlasst die Bildung eines gelben Niederschlages von Tribromphenolbrom.

Das Millon'sche Reagens (salpetrigsäurehaltendes Quecksilbernitrat) erzeugt in wässerigen Phenollösungen bei grossen Verdünnungen (1 : 200·000) eine gelbe Fällung, die in Salpetersäure sich mit tiefrother Farbe löst, daher in saurer Lösung überhaupt nur eine rothe Färbung erzeugt.

Gibt man zu 1 Cubikcentimeter concentrirter Schwefelsäure einen Tropfen Salpetersäure und dann einen Tropfen einer selbst sehr verdünnten wässerigen Phenollösung, so bildet sich eine violette oder rothe Zone, wie sie unter diesen Umständen auch durch Alkaloide, z. B. Brucin, Morphin hervorgerufen wird.

Versetzt man 5—10 Cubikcentimeter Phenollösung mit ein wenig Ammoniak, 1—3 Tropfen, und lässt dann Bromdampf hinzutreten, so entsteht eine blaue Verbindung, die weder vom Chloroform, das sich röthlich färbt, noch vom Aether aufgenommen wird. Weingeist gibt mit der blauen Verbindung eine grüne Lösung, welche beim Eintrocknen einen rothen Rückstand lässt, der auf Zusatz von Ammoniak wieder blau wird. Durch Zusatz von Säuren wird die blaue Verbindung roth und löst sich dann in Aether. Wird Ammoniak zugesetzt, so wandert die blaugewordene Verbindung wieder in die wässerige Lösung über. Auch beim Erwärmen von ammoniakaler Phenollösung mit etwas unterchlorigsaurem Natrium tritt eine ähnliche Blaufärbung ein.

Quantitative Bestimmung.

Die quantitative Bestimmung des Phenols kann auf massanalytischem Wege mittelst einer titrirten Bromlösung — allerdings zugleich mit seinen Homologen — durchgeführt werden, und hat die ungarische und die deutsche Pharmacopoe für die Bestimmung des Phenolgehaltes im Acidum carbolicum liquefactum dieses Verfahren vorgeschrieben. Dasselbe stützt sich auf die Eigenschaft des Phenols, mit Brom selbst bei sehr grosser Verdünnung in Wasser unlösliches Tribromphenol zu bilden. Die Reaction erfolgt nach dem Schema $C_6H_5OH + 6\,Br = 3\,HBr$ und $C_6H_2Br_3OH$. Bei einem Ueberschusse von Brom tritt aber, wie bereits früher erwähnt, dasselbe mit dem Reactionsproducte in Gegenwirkung und bildet Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_3OBr$ neben HBr. Wegen dieser Nebenwirkung wurde die Methode als ungenau angesehen; da jedoch dieses Nebenproduct bei Gegenwart von Jodkalium unter Freiwerden von äquivalenten Mengen Jod wieder zersetzt wird, somit ohne Einfluss ist, so entfällt dieser Einwand gegen die praktische Verwendbarkeit der Methode $C_6H_2Br_3OBr + 2\,KJ = C_6H_2Br_3OK + KBr + 2$ Jod.

Herstellung der Titreflüssigkeiten.

An Stelle des von der deutschen Pharmacopoe vorgeschriebenen Verfahrens wird die Phenolbestimmung zuverlässig derart vorgenommen, dass man die abgewogene Menge Probesubstanz mit überschüssigem Brom versetzt, dann die zur Reaction nicht verwendete Brommenge ermittelt und daraus die zur Bildung von Tribromphenol verbrauchte Menge feststellt.

Der Ueberschuss von Brom wird derart bestimmt, dass man Jodkalium der bromhältigen Lösung zusetzt, wobei Bromkalium entsteht und die dem Brom äquivalente Jodmenge frei wird, die sich mit grosser Genauigkeit durch unterschwefligsaures Natrium bestimmen lässt (vgl. Jod volumetrische Bestimmung) $2\,Br_2 + 2\,KJ = 2\,KBr_2 + 2\,J$.

Da das Bromwasser beim Aufbewahren wegen der Flüchtigkeit des Broms seinen Gehalt stetig ändert, so zieht man vor, die Reaction mit nascirendem Brom durchzuführen.

Löst man 5 Molecüle Bromnatrium und 1 Molecül bromsaures Natrium in Wasser auf und versetzt man die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure oder Salzsäure, so entsteht Natriumsulfat, Brom und Wasser. $5\ NaBr + NaBrO_3 + 3\ H_2SO_2 = 3\ Na_2SO_4 + 6\ Br + 3\ H_2O$. Die 6 Atome Brom sind eben genügend, um ein Molecül Phenol in Tribromphenol zu verwandeln. $C_6H_5OH + 6\ Br = C_6H_3Br_3OH + 3\ HBr$.

Das erforderliche Gemisch aus Natriumbromid und Natriumbromat stellt man sich am einfachsten derart dar, dass man reines Aeznatron in Wasser löst und nach Zusatz von überschüssigem Brom im Wasserbade zur vollständigen Trockenheit verdampft. $6\ NaOH + 6\ Br = 5\ NaBr + NaBrO_3 + 3\ H_2O$.

Die in Reaction tretenden Gewichtsmengen sind (die abgerundeten Atomgewichte zu Grunde gelegt) 94 Gewichtstheile Phenol, 515 Gewichtstheile Bromnatrium, 151 Gewichtstheile bromsaures Natrium, beziehungsweise 480 Gewichtstheile Brom, endlich 166.2 Gewichtstheile Jodkalium und 248 Gewichtstheile unterschwefligsaures Natrium.

Statt in diesen Verhältnissen die Probelösungen herzustellen, ist es für die Berechnung des Resultates einfacher, von der Phenolprobe genau so viel zu nehmen, dass statt 1 Molecül = 94 Gewichtstheilen Phenol 100 Milligramme desselben zur Bestimmung verwendet und alle anderen hiebei gebrauchten Titreflüssigkeiten untereinander gleichwerthig gestellt werden.

Demgemäss stellt man sich das Gemisch von Bromnatrium und bromsaurem Natrium derart her, dass von demselben 7·085 Gramme im Liter enthalten sind, es zeigt dann jedes Cubikcentimeter Lösung 1 Milligramm Carbolsäure an. Diese Lösung könnte auch durch Auflösen von 1·606 Grammen bromsaurem Natrium und 5·477 Grammen Bromnatrium zu 1^0 Liter hergestellt werden. Jedes Cubikcentimer dieser Lösung enthält 0·005105 Gramme wirksames Brom.

Da der Wirkungswerth des Brom durch das von demselben aus Jodkalium freigemachte Jod gemessen wird, so stellt man die hiezu erforderliche Jodkaliumlösung derart her, dass jedes Cubikcentimeter derselben genau soviel Jod enthält, als dem in einem Cubikcentimeter der Bromlösung enthaltenem Brom entspricht: man löst also 10.6056 Gramme reines Jodkalium zu 1 Liter.

Der zur Jodtitrirung erforderlichen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium gibt man gleichfalls einen Wirkungswerth, dass jedes Cubikcentimeter derselben, die in einem Cubikcentimeter Jodkaliumlösung enthaltene Jodmenge anzeigt. Die Reaction zwischen Jod und unterschwefligsaurem Natrium verläuft derart, dass bei Gegenwirkung je zweier Molecüle beider, neben Wasser Jodnatrium und tetrathionsaures Natrium entsteht. $2\ Na_2S_2O_3 + 5\ H_2O$ (496 Gewichtstheile) $+ J_2$ (254 Gewichtstheile) $= 2\ NaJ + Na_2S_4O_6 + 10\ H_2O$.

Zu dem Ende werden 15.826 Gramm krystallisirtes unterschwefligsaures Natrium zu 1 Liter Wasser gelöst. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter unterschwefligsaurer Natriumlösung gibt die Procentzahl der Carbolsäure an, die im Probeobjecte enthalten ist, man braucht also nur von der anfänglich zugesetzten Anzahl der Cubikcentimeter Bromlösung die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der unterschwefligsauren Natriumlösung abzuziehen. Der Rest ergibt dann die Menge Carbolsäure in Procenten ausgedrückt.

Die Bereitung der vorstehenden Titreflüssigkeiten setzt reine Reagentien voraus. Deren Beschaffung unterläge keinen besonderen Schwierigkeiten. Aus Natriummetall hergestelltes, also ganz reines Aetznatrium, kommt im Handel vor. Chlorfreies Brom lässt sich herstellen, wenn das käufliche über Bromnatrium längere Zeit stehen gelassen und dann unter Eiskühlung destillirt wird. Jodkalium lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Unterschwefligsaures Natrium ist aus reinem Aeznatron darzustellen.

Jedenfalls müssen die Titreflüssigkeiten vor ihrer Benützung auf ihren gegenseitigen richtigen Titer untereinander geprüft und nach dem Ergebnisse ihr relativer Wirkungswerth corrigirt werden.

Ausführung der Methode

Die Probe selbst wird in folgender Art ausgeführt:

Man wiegt 5 Gramme der durch Erwärmen verflüssigten Carbolsäure ab und löst dieselben im Literkolben in Wasser auf, der hierauf bis zur Marke genau gefüllt wird. Zeigt sich die Lösung trübe, so wird sie filtrirt. Von der klaren Lösung werden 20 Cubikcentimeter in ein Glaskölbchen, das mit einem eingeschliffenen Glasstopfen dicht verschlossen werden kann, gegeben und 120 Cubikcentimeter der Bromlösung, dann 10 Cubikcentimeter verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, das Kölbchen verschlossen, der Inhalt durch Schütteln auf's Innigste gemischt. Man lässt es etwa 15 Minuten stehen, setzt hierauf die Jodkaliumlösung zu und titrirt nach etwa 15 Minuten das ausgeschiedene Jod mit der unterschwefligsauren Natriumlösung, wobei als Indicator für die Endreaction eine filtrirte Stärkekleisterlösung dient (vgl. Jod, volumetrische Bestimmung).

Bei Vornahme der Prüfung ist sich gegenwärtig zu halten, dass das Tribromphenol schon bei 100° eine theilweise Zersetzung erleidet und dass daher jede Erwärmung vermieden werden müsse, dass auch die Verflüchtigung von Brom oder Jod durch Verschluss des Kölbchens zu vermeiden ist. Von der Jodkaliumlösung lässt sich die erforderliche Menge nicht vorweg bestimmen, weil ja die Menge des vorhandenen Phenols unbekannt und damit auch die allfällige Menge überschüssigen Broms nicht von vorneherein abschätzbar ist. Ein Ueberschuss von Jodkalium übt auf den Verlauf der Reaction keinen störenden Einfluss; man wird daher nicht fehlen, wenn man mit Rücksicht auf die geringere oder stärkere gelbliche Färbung der Flüssigkeit die halbe oder auch die ganze Anzahl Cubikcentimeter der Jodkaliumlösung zusetzt, als man Cubikcentimeter Bromlösung verwendet hat.

Bei Untersuchung von Proben, die sehr wenig Carbolsäure vermuthen lassen, nimmt man das Zwei- und Mehrfache der Lösung. Bei Berechnung des Resultates ist die erhaltene Procentzahl durch zwei oder jene Zahl zu dividiren, welche dem Mehrfachen der genommenen Probe entspricht.

Zur Bestimmung des Phenols in roher Carbolsäure ist diese Methode ungeeignet, weil sich durch Schütteln mit Wasser derselben nicht alles Phenol entziehen lässt und die vorhandenen Kohlenwasserstoffe eine genaue Titrirung hindern.

Abscheidung des Phenols aus Untersuchungsobjecten.

Die Abscheidung des Phenols aus anderen Untersuchungsobjecten, z. B. aus dem Harne, in welchem es theils an Schwefelsäure gebunden ist, theils aber auch frei vorkommen kann, wird entweder durch Ausschütteln mit Aether oder nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Destilation bewirkt.

Das meiste Phenol findet sich schon in der ersten Hälfte des Destillates. Man setzt die Destillation so lange fort, als eine Probe mit dem Millon'schen Reagens noch roth gefärbt wird. In dem gesammelten Destillate kann das Phenol gleichfalls durch die oben angeführten Reagentien qualitativ nachgewiesen und auch quantitativ bestimmt werden.

Soll der Phenolgehalt in Verbandstoffen, die 2 bis 5 und auch mehr Procente enthalten können, bestimmt werden, so nimmt man eine Durchschnittsprobe von etwa 10 bis 15 Gramm des zerschnittenen Stoffes, zieht denselben mit warmem Wasser vollkommen aus, bringt die erhaltene wässerige Lösung auf ein bestimmtes Volumen und misst von diesem 50 oder 100 Cubikcentimeter ab und titrirt wie oben angegeben die Menge des darin enthaltenen Phenols.

Anwendung als Desinfectionsmittel.

Die Carbolsäure in ihrer Anwendung als Desinfectionsmittel ist nach den Untersuchungen von Koch und Wolfhügel im deutschen Reichsgesundheitsamte nur in wässeriger, keineswegs in alkoholischer Lösung oder in fetten Oelen wirksam. Auch Räucherungen genügeu bei Desinfectionen von Räumen u. dgl. nicht,

Zur Desinfection von Abfall- und Auswurfstoffen, von Pissoirs etc. bedient man sich häufig des Carbolkalkes, phenylsauren Kalks, der in der Weise hergestellt

wird, dass man 100 Theile frischgebrannten Kalk mit 60 Theilen Wasser löscht und dem Pulver nach dem Erkalten mindestens 5 Procent rohe Carbolsäure, oft auch nur Steinkohlenther zumischt. Da der Phenolgehalt dieses Präparates ein sehr wandelbarer ist, so stellt es sich als ein Desinfectionsmittel von sehr fraglichem Werthe dar.

Die Prüfung der Carbolsäure (vgl. Band III, pag. 6) muss sich auf die Feststellung ihrer Eigenschaften: Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit im Wasser und der völlig neutralen Reaction beschränken. Auch die qualitativen Reactionen sind keine ausschliessenden, wesshalb nur aus dem Zusammentreffen aller angegebenen Eigenschaften auf die Identität derselben geschlossen werden darf. Prüfung der Carbolsäure.

Die Prüfung auf den Wassergehalt des Phenols pflegt man mittelst Olivenöl vorzunehmen. Gleiche Volume Oel und Phenol geben noch eine klare Lösung, wenn nicht viel mehr als 10 Procente Wasser vorhanden sind. Demnach soll das Acidum carbolicum liquefactum, mit dem gleichen Volumen Olivenöl geschüttelt, eine klare Mischung geben. Bei diesem Wassergehalte aber tritt Trübung der Mischung ein, wenn man sie mit einem zweiten Volumen Olivenöl durchschüttelt.

Nach Zusammensetzung und chemischem Verhalten kommt der Carbolsäure keineswegs der Charakter einer Säure zu. In derselben ist die Hydroxylgruppe nicht an Carboxyl (CO), sondern direct an ein Kohlenstoffatom gebunden; diese Art Bindung entspricht mehr dem Charakter von Alkoholen. Wenngleich die Carbolsäure von Ammonik und auch von fixen Alkalien aufgenommen wird, so ist doch die Bindung mit Ammoniak so lose, dass schon die geringste Temperaturdifferenz die Entwicklung von Ammoniak veranlasst, und auch die Bindung durch fixe Alkalien wird schon durch die Einwirkung der Kohlensäure aufgehoben. Chemisches Verhalten.

Indess unterscheidet sich die Carbolsäure auch von den Alkoholen der Fettkörper, denn sie bildet weder ein Aldehyd, noch einen Keton oder eine Carbonsäure unter dem Einflusse oxydirender Mittel, reagirt auch nicht nach Art der Fettalkohole auf Chlorwasserstoffsäure, ebenso ist das Reactionsproduct, das bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure entsteht, ein ganz anderes, als das, welches die Fettalkohole liefern. Demnach ist die Bezeichnung Carbolsäure ebenso wenig zutreffend, als die Phenylalkohol. Nach ihrem Verhalten zu den Halogenen, zu Salpetersäure, zu Schwefelsäure stellt sich die Carbolsäure dem Benzol $C_6 H_6$ zur Seite, als dessen Hydroxylderivat sie aufgefasst werden kann. Dieser Auffassung entsprechend wird der von Gerhardt für die Carbolsäure gewöhnliche Name Phenol nunmehr allgemein gebraucht, und da diese Verbindung als Repräsentant aller Abkömmlinge des Benzols, die aus diesem durch Eintritt von Hydroxyl an Stelle von Wasserstoff hervorgehen, gelten kann, so pflegt man diesen auch die allgemeine Bezeichnung Phenole zu geben.

Je nach der Anzahl von Hydroxylen, die im Benzol oder den Homologen desselben an Stelle von Wasserstoffatomen eingetreten sind, unterscheidet man entsprechend den Fettalkoholen, welche die allgemeine Bezeichnung Carbinole führen, ein-, zwei- und mehratomige Phenole.

Bei der Einwirkung chemischer Agentien auf das Phenol sind zwei Reihen von Prozessen zu unterscheiden. Bei der einen Reihe tritt nur das Hydroxyl in Reaction, bei der anderen Reihe bleibt das Hydroxyl unberührt, die Veränderung findet an den Wasserstoffatomen des Benzolkernes statt. Phenolderivate.

Der Hydroxylwasserstoff des Phenols ist leicht durch Metalle vertretbar, die entstandenen Verbindungen jedoch sind unbeständig, vertragen aber im trockenen Zustande bei Ausschluss von Sauerstoff hohe Temperaturen.

Das Phenolkalium C_6H_5OK und das Phenolnatrium C_6H_5ONa sind weisse, an der Luft sich alsbald bräunlich oder röthlich färbende Krystallmassen, die erhalten werden, wenn man äquivalente Mengen Alkalimetall in geschmolzenem Phenol löst; dabei findet Wasserstoffentwicklung statt. Dieselben Verbindungen entstehen beim Eindampfen von Phenol mit äquivalenten Mengen Kalium- oder Natriumhydroxyd. Bei Gegenwart von Wasser vereinigt sich das Phenol mit den Metalloxyden nicht zu

eigentlichen Salzen, die Verbindungen haben vielmehr den Charakter von Additionsproducten, die schon bei der Destillation in ihre Componenten zerfallen. Ammoniak wird von Phenol in grosser Menge absorbirt, es entweicht aber schon bei mässigem Erhitzen. Baryt und Kalkwasser liefern beim Verdunsten im Vacuum Verbindungen.

Alkylphenole.

Durch Vertretung des Hydroxylwasserstoffes im Phenol durch Alkoholradicale entstehen ätherartige Verbindungen, die weit beständiger als die correspondirenden Metallverbindungen und auch die mit Säuren hergestellten sind. Diese, Alkylphenole genannten, Verbindungen entstehen bei Einwirkung der Jodalkyle (Jodüre der Alkoholradicale) auf Alkaliphenylate (Phenolkalium). Der Methylphenyläther $C_6H_5OCH_3$, auch Anisol genannt, ist eine bei 152° siedende, ätherisch riechende Flüssigkeit, der Aethylphenyläther $C_6H_5OC_2H_5$ Phenetol aus äthylschwefelsaurem Kalium und Phenolnatrium dargestellt, siedet bei 172°. Der Phenyläther, Diphenyloxyd $C_6H_5OC_6H_5$ zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus, schmilzt bei 28° und siedet bei 246°.

Säureverbindungen.

Die Säureäther der Phenole entsprechen nach ihrer Zusammensetzung den Aethern der Carbinole (den zusammengesetzten Estern der Fettalkohole). Der saure Schwefelsäurephenylester $C_6H_5OSO_2OH$ findet sich als Kalisalz im Harne. Im freien Zustande ist die Phenylschwefelsäure nicht bekannt. Sie kann erhalten werden durch Erhitzen wässeriger Lösungen von Phenolkalium und pyroschwefelsaurem Kalium. Ester des Phenols sind dargestellt worden mit Borsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, auch mit organischen Säuren, Ameisensäure, Bernstein-Benzoësäure u. s. w.

Substitutionsderivate.

Ungemein zahlreich sind die Abkömmlinge des Phenols, welche in Folge der Substitution der Wasserstoffatome im Benzolkerne durch Einwirkung von Halogenen, Salpetersäure, Schwefelsäure etc. sowohl aus dem Phenol als aus dessen Hydroxylderivaten hervorgehen und um so mannigfacher sind, als beim Entritte eines Elementes oder Radicales an Stelle des Wasserstoffes meist zwei, mitunter drei Isomere, allerdings nicht in gleichen Mengen, auftreten. Solche Substitutionsproducte entstehen bei directer Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure; Jod bedarf eines Zusatzes (Jodsäure, Quecksilberoxyd), wenn es substituirend wirken soll. Hiebei ist bemerkenswerth, dass als Hauptproducte Para-, als Nebenproducte Orthoderivate entstehen, Metaderivate nur seltener erhalten werden.

Die Darstellung der substituirten Phenole kann in vielen Fällen direct bewirkt werden. Da die Wasserstoffatome im Benzolkerne äusserst leicht durch Chlor, Brom, durch den Schwefelsäure- und Salpetersäurerest ersetzt werden, so genügt es, bei Darstellung einfach substituirter Phenole, dass man die Reagentien nur in der Kälte oder in geeigneter Verdünnung wirken lässt. Löst man Phenol in Eisessig und leitet Chlor oder Brom in der Kälte vorsichtig ein, so entsteht Chlor- oder Bromphenol, bei Ueberschuss des Reagens aber Trichlor- oder Tribromphenol; die Substitution des vierten und fünften Wasserstoffatoms erfolgt schwieriger und nur bei Anwendung höherer Temperaturen oder auf Umwegen. Jod kann wegen der reducirenden Wirkung des entstandenen Jodwasserstoffes nur dann Substitutionen erzeugen, wenn die entstehende Jodwasserstoffsäure sofort durch einen Zusatz von Jodsäure oder frischgefälltem Quecksilberoxyd unwirksam gemacht wird.

Die Bildung von Mono-, Di- und Trisulfosäuren und von Mono-, Di-, Trinitrophenolen hängt ebenfalls in erster Linie von der Temperatur, dann von der Concentration und Menge der einwirkenden Schwefel- oder Salpetersäure ab. Mehr als drei Sulfo- (SO_3H) oder Nitro (NO_2) Gruppen wurden bisher nicht in das Phenol eingeführt. Gemischte Substitutionsproducte werden bei successiver Einwirkung von Halogenen oder Salpetersäure auf bereits substituirtes Phenol erhalten.

Durch Reduction der Nitrophenole lassen sich Amido-, Azo- und Diazophenole erhalten. Das Nitrophenol geht unter Behandlung von Zinn und Salzsäure in Amidophenol über; gelinde wirkende Reductionsmittel, wie Schwefelammonium, verwandeln das Di- und Trinitrophenol in Amidonitrophenol. Durch

Einwirkung von Kalihydrat werden die Nitrophenole Azophenole. Die Amidophenole werden unter Einwirkung von salpetriger Säure Diazophenole. Diazoamidoderivate lassen sich nur aus den Aethern der Amidophenole darstellen.

Eigenschaften der substituirten Phenole.

Mit Ausnahme der Sulfosäuren und Monohalogenverbindungen sind die substituirten Phenole farblose oder wenig gelb gefärbte Körper, krystallinisch, in Wasser schwer löslich. Einige (Monochlorphenol) besitzen einen unangenehmen, sehr lange haftenden Geruch. Die Eigenschaften der substituirten Phenole sind im Vergleiche mit jenen des Phenol derart geändert, dass die Halogen- und Nitroderivate wohl nicht die Eigenschaften der Säuren, aber doch einen mehr sauren Charakter zeigen, wogegen die Amidophenole Basen sind; in ihnen ist der Hydroxylwasserstoff nicht mehr durch Metalle ersetzbar. Während die Alkaliverbindungen des Phenols in wässeriger Lösung schon durch Kohlensäure zerlegt werden, zersetzen die höher substituirten Chlor- und Nitroderivate des Phenols sogar in der Kälte die Alkalicarbonate und in der Wärme die kohlensauren alkalischen Erden. Die Aether des Phenols sind so beständig, dass sie weder durch Kalilauge verseift, noch durch Ammoniak verändert werden; dagegen wird der Trinitrophenoläther durch Kali in Trinitrophenolkalium und durch Ammoniak in Trinitroanilin verwandelt.

Wie die Halogene und die Nitrogruppe dem Phenol saure Eigenschaften verleihen, so schwächen sie die basischen der Amidophenole ab. Die Nitroamidophenole verbinden sich nicht mehr mit Säuren, wohl aber mit Basen; die Chlor-, Brom-, Jodamidophenole behalten jedoch mehr den basischen Charakter bei. Dieselben werden beim Behandeln mit Natriumamalgam wieder in gewöhnliches Phenol verwandelt, beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd tauschen sie die Hydroxylgruppe gegen das Halogen aus und werden Dihydroxyphenole ($KOH + C_6H_4ClOH = KCl + C_6H_4(OH)_2$).

Von den Phenolderivaten sind in arzneilicher Beziehung zu erwähnen:

Das Trinitrophenol $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Diese unter der Bezeichnung Welter's Bitter, Pikrinsäure schon länger bekannte und wiederholt als Heilmittel anempfohlene Verbindung ist das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene organische Substanzen (z. B. Indigo, Seide, Aloë, Benzoë, Salicin und Salicylsäure u. s. w.) und wird wegen ihrer ausgedehnten Verwendung in der chemischen Technik, insbesondere in der Farbenindustrie und auch als Sprengmittel fabriksmässig erzeugt. Da bei der directen Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol ein harziges Nebenproduct entsteht, das die Reinigung des Trinitrophenols sehr erschwert, so zieht man bei der fabriksmässigen Darstellung dieses Präparates es vor, durch Vermischen von gleichen Theilen Phenol und Schwefelsäure zunächst Phenolsulfosäure herzustellen und in diese in dünnem Strahle concentrirte Salpetersäure so lange einfliessen zu lassen, als noch Untersalpetersäure entweicht. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wird durch Ausschleudern von den Säuren befreit, dann mittelst Soda in Lösung gebracht. Aus der filtrirten Lösung scheidet man durch Schwefelsäure das Trinitrophenol ab, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird.

Das Trinitrophenol bildet, aus Wasser oder Alkohol krystallisirt, glänzende, blassgelbe Blättchen oder Prismen, die bei $122 \cdot 5^0$ schmelzen, darüber hinaus erhitzt, verpuffen, bei 15^0 in 86 Theilen Wasser zu einer intensiv gelb gefärbten Flüssigkeit von stark saurer Reaction und äusserst bitterem Geschmacke sich lösen. In kochendem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther ist dasselbe leicht löslich. Die Lösungen färben thierische Gewebe und die Haut bleibend gelb, vegetabilischen Stoffen wird die Pikrinsäure durch Waschen mit Wasser vollkommen entzogen. Concentrirte Schwefelsäure löst dieselbe, durch Zusatz von Wasser wird aber die gelöste Pikrinsäure wieder gefällt. Dieselbe vereinigt sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen zu krystallisirten, zumeist aber sehr unbeständigen Verbindungen; mit Metalloxyden bildet sie krystallinische Salze, die in trockenem Zustande durch Stoss oder Schlag und auch beim Erhitzen verpuffen. Die Pikrinsäure fällt viele Alkaloide, die Pyrridin- und Chinolinbasen zum Theile sogar aus stark

sauren Lösungen; sie wird desshalb auch zur Reindarstellung derartiger organischer Basen verwendet.

Wirken die Alkoholjodüre auf das Silbersalz der Pikrinsäure, so erhält man Aether derselben. Unter Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Trinitrophenol entsteht Chlortrinitrobenzol, auch Pikrylchlorid genannt $C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Wird dieses mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in einem Alkohol zusammengebracht, so lassen sich gleichfalls pikrinsaure Aether erhalten. $C_6H_2(NO_2)_3Cl + C_2H_5OH + KOH = KCl + H_2O + C_6H_2(NO_2)_3OC_2H_5$.

Durch Einwirkung von Chlorkalk erleidet die Pikrinsäure eine tief greifende Zersetzung, wobei der Benzolkern zerfällt und Chlorpikrin (Nitrochloroform) $(NO_2)CCl_3$ entsteht. Reductionsmittel wirken in verschiedener Art auf die Pikrinsäure. Schwefelammonium, sowie Eisenvitriol und Barytwasser reduciren nur eines der drei Nitrile (NO_2) zu Amid, es entsteht Dinitroamidophenol, die sogenannte Pikraminsäure $C_6H_2(NO_2)_2NH_2OH$, die in rothen Nadeln krystallisirt; Schwefelammonium in grossem Ueberschusse bildet Diamidonitrophenol $C_6H_2NO_2(NH_2)_2OH$, Zinnchlorür und Jodwasserstoff dagegen liefern das wenig beständige Triamidophenol, das auf Zusatz von wenig Eisenchlorid in das intensiv blau gefärbte Diimidoamidophenol $C_6H_2(NH)_2NH_2OH$ übergeht.

In wässeriger heisser Lösung mit Cyankalium zusammengebracht, geht die Pikrinsäure in das Kaliumsalz der in freiem Zustande nicht bekannten Pikrocyamin- oder Isopurpursäure $C_8H_4N_5O_6K$ über. Die Lösung ist dunkelroth; aus derselben scheiden sich beim Erkalten braunrothe, metallglänzende Schuppen ab.

Reactionen. Die Pikrinsäure wirkt giftig. Als Erkennungsmittel der Pikrinsäure und zu ihrem Nachweise kann benützt werden: ihr grosses Färbungsvermögen für Thierwolle und Seide, ihr bitterer Geschmack, ihre Wirkung auf ammoniakale Kupfervitriollösung, wobei ein grüner Niederschlag von Kupferammoniumpikrat gefällt wird, die Eigenschaft, mit einer auf 90° erwärmten alkalischen Traubenzuckerlösung vermischt, beim Kochen Pikraminsäure zu bilden und dadurch die Lösung intensiv roth zu färben oder mit etwas Cyankalium versetzt, beim Erwärmen isopurpursaures Kalium zu erzeugen, wodurch gleichfalls die Flüssigkeit intensiv roth gefärbt wird.

Nachweis. Zum Nachweise von Pikrinsäure benützt man folgenden Vorgang. In Objecten animalischen Ursprungs verräth sich die Anwesenheit der Pikrinsäure schon an der Gelbfärbung einzelner Theile. Liegen feste oder halbfeste Untersuchungsobjecte vor, so werden dieselben zerkleinert, mit Alkohol, der mit Schwefelsäure angesäuert ist, ausgezogen; Flüssigkeiten extrahirt man entweder nach dem Ansäuern direct mit Aether, oder man dampft zunächst bei neutraler Reaction dieselben auf dem Wasserbade ein und extrahirt sie dann mit angesäuertem Alkohol. Der nach dem Verdunsten des Alkohols bleibende Rückstand wird in Wasser aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Flüssigkeit wird nach dem Abdunsten des Aethers wieder mit Wasser aufgenommen, wenn nöthig filtrirt oder mit etwas Thierkohle entfärbt. In den einen Theil der erhaltenen Lösung hängt man einen Faden Thierwolle oder Seide, nebst einem Faden Baumwolle. Nach etwa 24 Stunden erscheint der Woll- oder Seidenfaden bleibend gelb gefärbt, der Baumwollfaden, in Wasser ausgewaschen, erweist sich farblos, wenn Pikrinsäure vorhanden war. Den Rest der wässerigen Lösung prüft man mit den vorerwähnten Reagentien.

Die Pikrinsäure ist häufig sehr unrein, mitunter auch verfälscht, das Präparat enthält in Wasser unlösliche Nitrophenole und harzige Körper, Oxalsäure, salpetersaure und schwefelsaure Salze. Behufs ihrer Nachweisung löst man etwa 0·5 Gramme des Präparates in 20 Theilen Benzol, fördert die Lösung durch Eintauchen der Proberöhre in warmes Wasser. Es bleiben diese Beimengungen als ungelöster Rückstand.

Das Phenacetin $C_6H_4(NHCOCH_3)OC_2H_5$, Acetylphenetidin wird als antipyretisches und antineuralgisches Mittel arzneilich verwendet. Es entsteht aus dem Paranitrophenol $C_6H_4NO_2OH$, das man zunächst in die Natriumverbindung, diese aber durch Jodäthyl in den Aethyläther des Phenols $C_6H_4NO_2OC_2H_5$ überführt.

letzteren aber durch reducirende Mittel in Paraamidophenol $C_6H_4NH_2OC_2H_5$ verwandelt. Aus dieser Verbindung wird schliesslich durch Kochen mit Eisessig ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch das Essigsäureradical $COCH_3$ ersetzt und solcherart die Acetphenetidin genannte Verbindung erhalten.

Eigenschaften. Dasselbe bildet weisse, glänzende Blättchen, die geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser wenig, etwas leichter in heissem Wasser und in Glycerin, leicht in Alkohol löslich sind. Die Lösungen reagiren neutral. Es schmilzt bei 135°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Schütteln ohne Färbung, fügt man jedoch einige Tropfen Salpetersäure zu, so tritt eine orangegelbe Färbung ein. Antifebrin zeigt ein ähnliches Verhalten. Kocht man 0·1 Gramm Phenacetin mit 1 Cubikcentimeter Salzsäure eine Minute lang, fügt dann 3 Cubikcentimeter Wasser zu und filtrirt, so tritt auf Zusatz von Chlorkalklösung (1 : 10) eine carminrothe Färbung auf. Nach dem Uebersättigen mit Ammoniak geht dieselbe in ein wenig beständiges Violett über. 1 Cubikcentimeter einer durch Kochen bereiteten Lösung von wenig Phenacetin in Salzsäure (von 25 Procent) liefert nach dem Erkalten und Filtriren auf Zusatz von 5 Tropfen Chlorwasser eine roth-violette, beim Stehen allmälig in Rubinroth übergehende Färbung. Verdünnt man 1 Cubikcentimeter der salzsauren Phenacetinlösung mit 10 Cubikcentimeter Wasser, so tritt auf Zusatz von 3 procentiger Chromsäurelösung allmälig eine intensiv rubinrothe Färbung auf. Diese Reaction kann auch zum Nachweise des Phenacetins im Harne dienen.

Eine Verwechslung des Phenacetins mit Antifebrin lässt sich durch Erhitzen einer Probe (0·1 Gramm) mit 2 Cubikcentimeter Natronlauge und nachfolgendem Zusatz von 3—4 Tropfen Chloroform und abermaligem Erhitzen erkennen, wobei der widrige Carbylamingeruch nicht auftritt, wenn Antifebrin nicht vorhanden ist.

Phenolsulfosäuren. Durch Behandlung von Phenol mit Schwefelsäure entstehen zunächst zwei isomere Monosulfosäuren des Phenols $C_6H_4(SO_3H)OH$, in welchen ein Wasserstoffatom des Benzolkernes durch die Gruppe SO_3H ersetzt ist. Sie entstehen ohne Anwendung höherer Temperatur beim Vermischen von Phenol mit englischer Schwefelsäure. Bei Anwendung höherer Temperatur und rauchender Schwefelsäure entstehen Di-, Tri-, Tetrasulfosäuren. Alle Sulfosäuren des Phenols sind beständige und kräftige Säuren. Die Monosulfosäuren bilden neutrale Salze durch Substitution des Wasserstoffes in der Sulfogruppe $C_6H_4(SO_3H)OH$ durch ein Metall. Basische Salze entstehen, wenn auch der Hydroxylwasserstoff des Phenols durch ein Metallatom ersetzt wird. Sulfosäuren von Phenoläthern lassen sich sowohl aus den letzteren durch Einwirkung von Schwefelsäure, als auch durch Behandlung von Phenolsulfosäuren mit Kalihydrat und den Jodüren der Alkoholradicale erhalten. Im Benzolkerne substituirte Phenolsulfosäuren werden ebenso bei Behandlung substituirter Phenole mit Schwefelsäure, wie auch durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure auf die Phenolsulfosäuren dargestellt. Bei energischer Einwirkung verdrängen diese Agentien den Schwefelsäurerest und erzeugen Halogen- oder Nitrosubstitutionsproducte des Phenols. Die Diazophenolsulfosäuren entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidophenolsulfosäuren und durch Vereinigung von Diazoverbindungen mit Phenolsulfosäuren in alkalischer Lösung. Diese Verbindungen sind rothe oder gelbrothe Farbstoffe.

Von den Monophenolsulfosäuren hat eine wässerige Lösung der Orthophenolsulfosäure unter der Bezeichnung Aseptol als Antisepticum Verwendung gefunden.

Arzneilich gebraucht wird das (para-) phenolsulfosaure Zink $2(C_6H_4SO_3OH)Zn + 8H_2O$, Zinkum sulfophenolicum s. carbolicum. Es bildet farblose, geruchlose, leicht verwitternde Prismen, die sich in 2 Theilen Wasser oder Alkohol zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit lösen, nach einiger Zeit roth färben, aus wässeriger Lösung durch Schwefelwasserstoff Schwefelzink ausscheiden und durch Eisenoxydsalze eine violette Färbung erhalten. Als Arzneipräparat soll das phenolsulfosaure Zink, nach Ausfällung des Zinks durch Schwefelammonium, aus seiner wässerigen Lösung ein Filtrat geben, das ohne Rückstand zu lassen verdampft.

Die unter der Bezeichnung Sozojodolpräparate und Sozojodolsäure empfohlenen Arzneimittel sind Verbindungen der Dijodparaphenolsulfosäure $C_6 H_2 J (SO_3 H) OH$, welche durch Eintragen einer berechneten Menge von Chlorjodlösung in die Lösung des paraphenolsulfosauren Kaliums erhalten wird. Die Säure krystallisirt in farblosen, in Wasser und Alkohol löslichen Prismen, gibt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung und wird durch Salpetersäure beim Erwärmen in Pikrinsäure verwandelt.

Homologe des Phenols.

Dem Phenol schliessen sich durch ihr Verhalten, so wie nach ihrer Zusammensetzung eine Anzahl von Verbindungen an, die mit demselben eine Reihe bilden, als deren homologe Glieder sie sich darstellen. Sie unterscheiden sich vom Phenol dadurch, dass Wasserstoffatome im Benzolkerne durch Alkoholreste ersetzt sind, von den ihnen isomeren Phenoläthern aber dadurch, dass in letzterem der Alkoholrest den Wasserstoff des im Phenol vorhandenen Hydroxyls ersetzt. Das Phenolmethyl, sogenannte Anisol, ist $C_6H_5OCH_3$, das ihm isomere Kresol dagegen ist $C_6 H_4 (CH_3) OH$. Auch mit den wahren aromatischen Alkoholen, in welchen die Hydroxylgruppe nicht an ein Kohlenstoffatom des Benzolkernes, sondern an den ihm angelagerten Alkoholrest gebunden ist, stellen sich diese homologen Glieder des Phenols als isomer dar. Der Alkohol der Benzoësäure, Benzylalkohol, ist $C_6 H_5 (CH_2) OH$, dagegen das Kresol, wie bereits angedeutet, das Hydroxyl am Benzolkern angelagert hat, $C_6 H_4 (CH_3) OH$. Bei dieser Reihe von Verbindungen steigern sich die Isomerien auch noch dadurch, dass nicht blos ein, sondern auch mehrere Wasserstoffatome des Benzolkernes substituirbar sind, und dass z. B. in dem einen Falle das eine Atom Wasserstoff durch Aethyl, im anderen Falle aber zwei Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt werden können. Die empirische Formel $C_8 H_{10} O$ entspricht dem Dimethylphenol, Xylylphenol $C_6 H_2 (CH_3)_2 OH$, und dem Aethylphenol, Phlorol $C_6 H_4 (C_2 H_5) OH$. Weitere Isomerien ergeben sich, indem nicht blos die Radicale der normalen, sondern auch der secundären Alkohole in Substitution treten.

Als homologe Phenole sind anzuführen: $C_7 H_8$ OH das Kresol; $C_8 H_9 OH$, das Dimethylphenol (Xylenol) $C_6H_3(CH_3)_2OH$ und das Aethylphenol (Phlorol) $C_6H_4(C_2H_5)OH$; $C_9 H_{11}$ OH die Mesitilole und Pseudocumole ($C_6H_2(CH_3)_3OH$ und die in mehreren Isomeren bekannten Phenole $C_{10} H_{13} OH$, worunter zwei als Methylpropylphenole (Cymophenole) aufzufassen sind, das Thymol und Cavraerol $C_6 H_2 (C_3 H_7) (CH_3) OH$.

Bildungsweisen. Diese Phenole lassen sich künstlich vorzugsweise auf zwei Wegen gewinnen. Man verwandelt zunächst die dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe durch Salpetersäure in Nitrokörper, führt diese durch nascirenden Wasserstoff in Amidoderivate über, stellt mit diesen schwefelsaure Verbindungen her, auf welche man dann salpetrige Säure wirken lässt, wodurch Diazoverbindungen entstehen. Die schwefelsauren Salze dieser kocht man mit Wasser, wobei sie geradeauf in Stickstoff und Phenole zerfallen. Nachstehende Schemen machen den Vorgang ersichtlich.

Nitrobenzol $C_6 H_5 NO_2$ und 6 Atome H geben 2 Molecüle $H_2 O$ und Amidobenzol $C_6 H_5 NH_2$;

Nitrotoluol $C_7 H_7 NO_2$ und 6 Atome H geben 2 Molecüle H_2O und Amidotoluol $C_7 H_7 NH_2$;

Nitroxylol $C_8 H_9 NO_2$ und 6 Atome H geben 2 Molecüle H_2O und Amidoxylol $C_8 H_9 NH_2$.

Salpetersaures Amidobenzol $C_6 H_5 NH_2 NO_2 OH$ und salpetrige Säure HONO bilden $2 H_2 O +$ salpetersaures Diazobenzol $C_6 H_5 NNONO_2$, dessen schwefelsaure Verbindung zerfällt beim Kochen mit Wasser in Stickstoff, Schwefelsäure und Phenol. Ganz in derselben Weise erfolgt die Umwandlung des Amidotoluols und Amidoxylols in Kresol und Xylenol.

Eine zweite Entstehungsweise der Phenole beruht auf der Eigenschaft, dass die Hydroxysäuren, der Benzoësäurereihe (Salicylsäure und ihre Homologen) bei der

Destillation mit Kalk sich in Kohlensäure und das betreffende Phenol spalten, also die umgekehrte Reaction eingehen, unter der diese Säuren entstehen (vergl. pag. 285). $C_6H_4(OH)COOH$ Salicylsäure + CaO gibt $CaCO_3 + C_6H_5OH$.

Einige dieser Phenole finden sich in den Producten der Destillation des Holzes und im schweren Steinkohlentheeröle fertig gebildet vor.

Eine gemeinsame Reaction, wodurch sich dieselben erkennen lassen, besteht darin, dass man zu einer 5procentigen Kaliumnitritlösung in concentrirter Schwefelsäure etwas Phenol gibt und vorsichtig auf 40—50° erwärmt; es entstehen sowohl bei den einatomigen, wie bei den mehratomigen Phenolen intensive Färbungen. Werden 2 Cubikcentimeter der Lösung der Phenole in Chloroform (1 : 1000) mit einem Stückchen Kalihydrat gekocht und dann mit viel Wasser versetzt, so gibt Carbolsäure eine blassrothe, Kresol eine lilarothe, Thymol eine prächtig purpurrothe, Guajacol eine kirschrothe in violettblau übergehende, Betanaphtol eine berlinerblaue, in grün und braun übergehende Färbung. Alkohol und Aether verhindern in manchen Fällen die Reaction. Von den einatomigen Phenolen sind insbesondere in arzneilicher Beziehung zu bemerken: das Kresol und das auch in die Pharmacopoe aufgenommene Thymol. Reactionen.

Kresol $C_6H_4CH_3OH$ Oxytoluol, Kresylalkohol, Methylphenol.

Das Kresol tritt in drei Modificationen als Ortho-, Meta- und Parakresol auf und findet sich in dem zwischen 198 und 203° siedendem Antheile des Steinkohlentheeröls, kommt auch im Fichten- und Buchenholztheer vor. Künstlich werden die 3 Modificationen durch Schmelzen der entsprechenden Toluolsulfosäuren mit Kalihydrat erhalten. Das Orthokresol schmilzt bei 31° und siedet bei 188°, das Metakresol ist eine farblose, durch Abkühlung nicht erstarrende Masse, bei 201° C. siedende Flüssigkeit, das Parakresol, das auch im Thier- und Menschenharn sich vorfindet, schmilzt bei 36° und siedet bei 198°, dessen Geruch erinnert an faulen Harn. Das Kresol des Handels ist ein Gemenge aller drei isomeren Verbindungen, in welchem bald die eine, bald die andere überwiegt. Es ist in Wasser und Barytwasser schwerer löslich als das Phenol, verbindet sich wie dieses mit den Alkalien und gibt mit Eisenchlorid eine bald verschwindende blauviolette Färbung, verhält sich zu den andern Reagentien wie das Phenol; wirkt gleichfalls antiseptisch.

Unter den Substitutionsproducten ist zu erwähnen, das Dinitrokresol $C_6H_2(NO_2)_2CH_3OH$, das in Verbindung mit Kalium oder Ammonium als Saffransurrogat, Victoriagelb, Victoriaorange Verwendung findet. Als solches stellt es ein gelbrothes, krystallinisches, in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe lösliches Pulver dar. Die wässerige Lösung wird durch Salzsäure zerlegt unter Ausscheidung von Dinitrokresol und dabei nahezu farblos. Aether löst das Dinitrokresol mit schwachgelber Farbe. Die Salze explodiren beim Erhitzen und sind giftig. Pikrinsäure und Dinitrokresol lassen sich von einander durch ihr Verhalten zu 10procentiger Salzsäure und Zink unterscheiden. Die Erstere wird hiebei sofort, das Letztere nach einigen Minuten entfärbt; nach 1—2 Stunden nimmt die mit Zink versetzte Flüssigkeit bei Gegenwart von Pikrinsäure eine blaue, bei Gegenwart von Dinitrokresol eine hellblutrothe Färbung an.

Creolin. Unter diesem Namen kommt ein nach geheimgehaltenem Verfahren dargestelltes, angeblich nicht giftiges Desinfectionsmittel vor, das ein Nebenproduct der Carbolsäurefabrication ist und abgesehen von wechselnden Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus höher siedenden, in Wasser schwer oder ganz unlöslichen Phenolen (Parakresol, Xylenol, Phlorol etc.) basischen Körpern (Leucolin) und höher siedenden Pyrridinbasen) und 0—4·5 Procent Asche (Natroncarbonat. neben Sulfat und Chlornatrium) besteht. Es ist eine dickliche, dunkelbraune Flüssigkeit von mehr oder minder widrigem Theergeruch, die mit Wasser eine milchähnliche Emulsion bildet und sich in Alkohol in jedem Verhältnisse mischen lässt.

Die Xylenole $C_6H_3(CH_3)_2OH$ sind dimethylirte Phenole, bilden gleich dem Phenol Salze und gehen mit Bromwasser besonders leicht in Tribromderivate über. In Wasser lösen sie sich mehr oder weniger leicht. Das Orthoxylenol krystallisirt aus Wasser in langen, bei 61° schmelzenden Nadeln und siedet bei 225°. Das Paraxylenol krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, die bei 74·5° schmelzen und bei 211·5° sieden, das Metaxylenol bildet ein dem Phenol ähnliches Liquidum, dessen Siedepunkt gleichfalls bei 211·5° liegt.

Mit den Xylenolen isomer ist das gleichfalls in verschiedenen Modificationen auftretende Aethylphenol $C_6H_4(C_2H_5)OH$, von welchen das Paraäthylphenol unter der Bezeichnung Phlorol am besten bekannt ist und eine farblose, ölige Flüssigkeit darstellt, von nicht unangenehm aromatischem Geruch, die bei —18° noch nicht erstarrt, bei 220° siedet, in Wasser sich wenig löst, an der Luft gelblich wird und den Geruch nach Styrol annimmt, einen Fichtenspahn nach dem Benetzen mit Salzsäure blau färbt, mit starker Salpetersäure Trinitrophlorol bildet. Specifisches Gewicht 1·037 bei 12°.

Thymolum. Thymol $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)OH$. Moleculargewicht 150.

Acidum thymicum; Thymiansäure, Thymiancampher, Oxycymol, Propylkresol, Methylpropylphenol.

Das Thymol kommt neben Kohlenwasserstoffen (Cymol $C_{10}H_{14}$, Thymen $C_{10}H_{16}$) im Oele von Thymus vulgaris, Monarda punctata, Ptychotis ajowan vor. Das Quendelöl (Thymus serpyllum) enthält davon nur sehr geringe Mengen.

Darstellung. Zu dessen Darstellung dient das Thymianöl, insbesondere das Ajowanöl, in dem bis über 20 Procente enthalten sind. Man destillirt zunächst die bei niedrigerer Temperatur übergehenden Kohlenwasserstoffe ab, schüttelt den Rückstand mit warmer, concentrirter Natronlauge, verdünnt dann nach einigen Stunden die alkalische Flüssigkeit mit der zwei- bis dreifachen Menge heissen Wassers, trennt die obenaufschwimmenden Kohlenwasserstoffe von der wässerigen Lösung, aus der man schliesslich das Thymol durch Salzsäure frei macht. Dasselbe, in flüssigem Zustande leichter als Wasser, erhebt sich als Oelschichte, die beim Stehen ohne weiters krystallisirt oder doch anschiesst, wenn man einen Thymolkrystall hineinwirft. Das so erhaltene Thymol wird aus Weingeist umkrystallisirt, oder man entwässert die gewonnene Oelschichte, unterwirft diese für sich der Destillation und bringt das Destillat an einem kalten Orte zum Krystallisiren.

Eigenschaften. Das Thymol bildet grosse, farblose, hexagonale Krystalle vom specifischen Gewichte 1·028 (im flüssigen Zustande bei 25°: 0·929) die gegen 44° zu schmelzen beginnen, aber in grösseren Mengen erst bei 49—51° flüssig werden, bei der Temperatur des Wasserbades rasch verdampfen, jedoch erst bei 230° sieden (nach Anderen bei 222°). Das geschmolzene Thymol bleibt oft sehr lange, selbst in der Kälte flüssig. Beim Zusammenschütteln mit festem Chloralhydrat verflüssigt es sich ähnlich der Carbolsäure.

Das Thymol besitzt einen angenehmen, thymianartigen Geruch und einen aromatischen, etwas brennenden Geschmack. In Wasser ist es nur wenig (1200 Theile, nach Lallemand in 333 Theilen Wasser), leicht dagegen in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Petroleumäther löslich. Heisses Glycerin löst ziemlich viel Thymol auf, die abgekühlte Lösung wird durch Wasser getrübt. Die alkoholische Lösung reagirt neutral, Bromwasser ruft in wässeriger Lösung nur eine milchige Trübung, keine krystallinische Fällung hervor. Eisenchlorid erzeugt in alkoholischer Lösung keine Färbung. Es wirkt in hohem Grade antiseptisch.

Derivate. Das Thymol theilt mit dem Phenol viele Eigenschaften und liefert eine grosse Anzahl Derivate. Mässig concentrirte Aetzlauge löst das Thymol, bei gelinder Erwärmung und erhebt sich aus starker Lauge die Verbindung des Thymols mit dem Alkali als ölige Schichte. Die Natriumverbindung nimmt in der Wärme Kohlen-

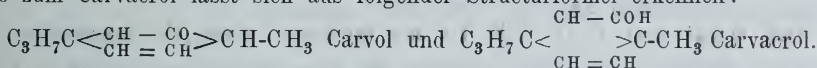
säure auf und bildet das basische Salz der sogenannten Thymotinsäure, die in langen Nadeln krystallisirt, bei 120° schmilzt und durch Eisenchlorid in wässeriger Lösung blau gefärbt wird. Das Natriumsalz erzeugt mit Quecksilbernitrat einen violettgrünen Niederschlag. Schwefelsäure bildet mit Thymol, analog dem Phenol, Thymolsulfosäuren $C_{10}H_{12}(SO_3H)OH$; findet die Einwirkung bei niederer Temperatur statt, indem man 3 Theile Thymol mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure bei etwa 15° zusammenreibt, so bildet sich die α-Thymolsulfonsäure $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(SO_3H)OH$, welche mit einem Molecül Wasser in rhombischen, bei 91—92° schmelzenden, farblosen Krystallen erhalten wird, die in wässeriger Lösung Eisenchlorid lila färben. Schöner tritt diese Färbung in den Auflösungen ihrer Salze auf. Die in der Pharmacopoe vorgeschriebene Identitätsprobe beruht auf der Entstehung dieser Verbindung. Findet die Einwirkung der Schwefelsäure in der Wärme statt, so werden neben der α-Thymolsulfonsäure auch noch die damit isomeren β- und γ-Sulfonsäuren gebildet. Bei Anwendung rauchender Schwefelsäure entsteht auch Thymoldisulfonsäure $C_6H(CH_3)(C_3H_7)(SO_3H)_2OH$.

Werden Krystalle der Thymolsulfonsäure (oder auch Thymol selbst) mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, so erhält man das in gelben, durchdringend riechenden, bei 45·5° schmelzenden Nadeln krystallisirende Thymochinon $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)O_2$, welches durch schweflige Säure in das farblose, bei 139·5° schmelzende Thymohydrochinon übergeht $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OH)_2$, dessen Dimethyläther $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OCH_3)_2$ den Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles der Arnicawurzel bildet.

Zur Erkennung des Thymols benützt man nebst der vorerwähnten Re- Reactionen.
action der Thymolsulfonsäure auf Eisenchlorid, auch das Verhalten des Thymols beim Eintragen eines Kryställchens in etwa 1 Cubikcentimeter Eisessig, dem man 5 bis 6 Tropfen concentrirter Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure derart zusetzt, dass die Mischung beider Säuren sich am Boden der Proberöhre ansammelt, es entwickelt sich eine schön blaugrüne Schichte, die beim Schütteln sich in der ganzen Flüssigkeit vertheilt, welche sodann im auffallenden Lichte blaugrün, im durchfallenden röthlich erscheint. Auch die Violettfärbung, welche auftritt, wenn ein Thymolkryställchen in einer erwärmten, nicht zu concentrirten Kalilösung, auf Zusatz einiger Tropfen Chloroform eintritt, kann zum Nachweise benützt werden.

Die Prüfung auf die Reinheit des Thymols hat in's Auge zu fassen, Prüfung.
dass die völlig farblosen Krystalle bei 50° schmelzen, im Wasserbade vollkommen sich verflüchtigen, in Alkohol, Aether, sowie in erwärmter Natronlauge sich vollständig lösen, in Wasser untersinken, aber beim Erwärmen schmelzen und dann auf demselben schwimmen.

Das dem Thymol isomere Carvacrol $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)OH$ findet sich in dem ätherischen Oele der Origanumarten, von Satureja hortensis und montana, in der Curcumawurzel und entsteht auch aus dem Carvol durch moleculare Umlagerung beim Erwärmen mit ein Zehntel glasiger Phosphorsäure. Die nahe Beziehung des Carvols zum Carvacrol lässt sich aus folgender Structurformel erkennen:



$$C_3H_7C{<}{}^{CH\,-\,CO}_{CH\,=\,CH}{>}CH\text{-}CH_3 \text{ Carvol und } C_3H_7C{<}{}^{CH\,-\,COH}_{CH\,=\,CH}{>}C\text{-}CH_3 \text{ Carvacrol.}$$

Eisenchlorid färbt Carvacrol in alkoholischer Lösung grün, Carvol dagegen im frischen Zustande gar nicht, nach langer Aufbewahrung röthlich-violett.

Zweiatomige Phenole. Oxyphenole; Dihydroxybenzole.

Mit diesen Namen werden die Benzolderivate bezeichnet, in welchen 2 Wasserstoffatome des Kernes durch Hydroxyl ersetzt sind. Diese Verbindungen finden sich zum Theile fertig gebildet im Pflanzenreiche, einige entstehen beim Schmelzen von Harzen mit Kalihydrat, so wie bei der Zersetzung gewisser Flechtensäuren und können durch indirecte Oxydation aus den einatomigen Phenolen erhalten werden,

z. B. durch Schmelzen der Monohalogensubstitutionsproducte oder der Sulfonsäuren dieser Phenole mit Kalihydrat. $C_6H_4Br\,OH + KOH = C_6H_4(OH)_2 + BrK$ und $C_6H_4(SO_3H)_2 + 4KOH = C_6H_4(OH)_2 + 2H_2O + 2K_2SO_3$, oder $C_6H_4Cl(SO_3K) + 2KOH = C_6H_4(OH)_2 + KCl + K_2SO_3$.

Die zweiatomigen Phenole sind unzersetzt flüchtig, in Wasser meist bedeutend leichter löslich, als die einatomigen Phenole und verbinden sich nach Art dieser mit Basen und Säuren durch Austausch des Hydroxylwasserstoffs, der auch durch Alkoholradicale vertreten werden kann. Die Darstellung aller dieser Derivate erfolgt ganz wie bei den entsprechenden Derivaten der einatomigen Phenole. Wie bei diesen, hat man auch bei den Oxyphenolen 3 Modificationen (Isomerien) zu unterscheiden. Eigenthümlich ist das Verhalten der letzteren zu Eisenchlorid. Die Ortho- und Metoxyphenole bewirken damit eigenthümliche Färbungen (violett, grün etc.). Die Paraxyphenole, sowie alle, welche durch Reduction der Chinone entstehen, werden durch Eisenchlorid zu Chinonen oxydirt. Oxyphenole, in welchen ein Hydroxylwasserstoff durch Alkoholradical vertreten ist, geben mit Eisenchlorid dieselbe Färbung, wie die Stammsubstanz, sind aber beide Hydroxylwasserstoffatome durch Alhoholradicale vertreten, so erzeugt Eisenchlorid keine Färbung.

Dem gewöhnlichen Phenol (Carbolsäure) entsprechen 3 Oxyphenole, welche die Trivialnamen: Brenzcatechin (Orthostellung), Hydrochinon (Parastellung) und Resorcin (Metastellung) führen.

Das Brenzcatechin $C_6H_4(OH)_2$ Orthodioxybenzol, Pyrocatechusäure findet sich im Kino, in den herbstlichen Blättern des wilden Weines, im Extracte verschiedener Gummibäume, im rohen Holzessig, im Pferde- und im pathologischen Menschenharn und zwar in letzterem als Brenzkatechinschwefelsäure $C_6H_4(OH)OSO_3H$.

Es entsteht bei der Destillation des Catechu, des Kino, eisengrünender Gerbstoffe etc. Die Protocatechusäure zerfällt dabei glatt auf in Kohlensäure und Brenzcatechin. Dieses sublimirt in weissen, glänzenden, bitter schmeckenden, schwach riechenden Blättchen, aus der wässerigen Lösung krystalisirt es in Prismen, die in Wasser ziemlich leicht, auch in Alkohol und Aether löslich sind, bei 104° schmelzen, bei 240—245° sieden. Die wässerige Lösung gibtmit Eisenchlorid (1 : 25)) eine smaragdgrüne Färbung, die durch Zusatz von Natriumdicarbonatlösung schön violett wird. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft grün, dann braun, endlich schwarz. Alkalische Kupferlösung wird durch Brenzcatechin in der Wärme reducirt. Bleizucker fällt es weiss (Hydrochinon wird nicht gefällt), Salpetersäure erzeugt Oxalsäure, in ätherischer Lösung bildet salpetrige Säure Carboxytartronsäure $C_4H_4O_7$, in wässeriger Lösung Nitrobrenzcatechin. Wird Brenzcatechin mit 1 Molecül Kalihydrat und methylschwefelsaurem Kali auf 170° erhitzt, so erhält man den Monomethyläther des Brenzcatechins $C_6H_4(OH)_2 + KOH + CH_3KSO_4 = K_2SO_4 + H_2O + C_6H_4(OH)OCH_3$, welcher auch bei der trockenen Destillation des Guajakharzes gewonnen und darnach mit dem Namen Guajacol bezeichnet wurde, dasselbe ist auch im Buchenholzkreosot enthalten und wird aus diesem bei der fractionirten Destillation zwischen 200—205° gewonnen.

Das Guajacol $C_6H_4{}^{OCH_3}_{OH}$ ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, mildaromatisch riechendes, bei 200° siedendes Oel, vom specifischen Gewicht 1·119 bei 13°, in Wasser wenig, in Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich, von brennendem Geschmack, neutraler Reaction. Beim Aufbewahren färbt es sich braunroth, die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid smaragdgrün gefärbt. Mit den Alkalien und alkalischen Erdmetallen liefert es wenig beständige Verbindungen. Mit concentrirtem Ammoniak erstarrt es zur Krystallmasse. Es reducirt Gold- und Silbersalze, Eisenoxyd- und Kupferoxydlösungen zu Oxydul, wird durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Mit Chlor und Brom bildet es Substitutionsproducte.

Das Resorcin, Metadioxybenzol $C_6H_4(OH)_2$ (in Metastellung (1 : 3) findet in der Medicin, vorzüglich aber zur Erzeugung von Farbstoffen (Eosin) An-

wendung und entsteht beim Schmelzen von Ammoniakgummi und Galbanum, Asafoetida und einigen Harzen etc. mit Kalihydrat. Synthetisch wird es aus den Phenolderivaten durch Schmelzen mit Aetzkali oder Aetznatron, insbesondere aus der Benzoldisulfosäure mit Aetznatron und Ausziehen der angesäuerten Schmelze mit Aether oder Amylalkohol erhalten. Es kommt fast chemisch rein in den Handel.

Das Resorcin krystalisirt aus der wässerigen Lösung in Tafeln oder Prismen die bei 118°, weniger rein bei 112° schmelzen, bei 276·5° sieden, bei 15° das specifische Gewicht 1·271 zeigen. Es löst sich sehr leicht in Wasser, auch in Alkohol und Aether, schwer in Kohlenwasserstoffen, nicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es reagirt neutral, schmeckt in wässeriger Lösung süsslich. Eisenchlorid färbt die wässerige Resorcinlösung schwärzlich dunkelviolett. Ammoniakale Silber- und Kupferlösungen werden beim Erwärmen reducirt. Bleizucker bewirkt keine Fällung (Unterschied von Brenzcatechin), Bromwasser scheidet krystalinisches Tribromresorcin aus. Die salzartigen Verbindungen des Resorcins sind sehr unbeständig. Die Aether desselben werden wie die analogen Verbindungen seiner Isomeren hergestellt. Durch Erhitzen des Resorcin mit Salzsäure oder mit rauchender Schwefelsäure wird aus zwei Molecülen Resorcin ein Molecül Wasser abgespalten und es entsteht Resorcinäther $\left.\begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix}\right\} O$. Salpetrige Säure bildet sehr complicirte stickstoffhaltige Derivate; organische Säuren bilden bei Gegenwart wasserentziehender Substanzen gleichfalls complicirte Producte, die sich in Alkalien mit Fluorescenz lösen. Wässerige mit Ammoniak und Soda versetzte Resorcinlösungen färben sich beim Stehen an der Luft allmälig grün bis indigoblau, Wasserstoffsuperoxyd erzeugt in diesen Lösungen gleichfalls eine grüne Färbung, die in wenigen Minuten beim Kochen tiefblau wird. Eigenschaften.

Zum Nachweis des Resorcins dienen folgende Reactionen: Erhitzt man eine geringe Menge Resorcin mit überschüssigem Phtalsäureanhydrid einige Minuten zum Sieden, so entsteht eine gelbrothe Schmelze, welche in sehr verdünnter Natronlauge gelöst eine intensiv grüne Fluorescenz (Bildung von Eosín) zeigt. Versetzt man eine ätherische Resorcinlösung (1 : 80) mit einigen Tropfen salpetriger Säure (erhalten durch Einleiten von aus Stärke mit Salpetersäure entwickelten Dämpfen in verdünnte Salpetersäure, 1·25 specifisches Gewicht), lässt sie 24 Stunden stehen und übergiesst man dann die ausgeschiedenen braunrothen Krystalle von Diazoresorcin mit Ammoniak, so entsteht bei kleinsten Mengen von Resorcin noch eine intensiv blaue Färbung. Erwärmt man 1 Molecül Weinsäure mit 2 Molecülen Resorcin (1 : 1·5 Gewichtstheile) und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so erhält man ein dunkelolivengrün schimmerndes Pulver (Resorcintartrëin), das sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe löst, die Lösung zeigt eine starke Fluorescenz. In Alkohol löst sich der Körper leicht, in Wasser schwierig auf. Eine ähnliche Verbindung entsteht aus Resorcin, Citronsäure und Schwefelsäure, es tritt jedoch eine blauviolette, bei weiterem gelinden Erwärmen verblassende Färbung auf. Wird das Reactionsproduct mit einer Mischung von 2 Theilen Alkohol und 1 Theil Wasser verdünnt und dann die Lösung mit Ammoniak übersättigt, so tritt eine tief chininblaue Fluorescenz auf. Reactionen.

Die quantitative Bestimmung des Resorcins lässt sich in derselben Weise, wie die der Carbolsäure mittelst Bromlösung durchführen, indem unter denselben Reactionsbedingungen Tribromresorcin entsteht.

Das Hydrochinon, Paradioxybenzol $C_6H_4(OH)_2$ (Parastellung 1 : 4) hat zahlreiche Entstehungsweisen. Chinasäure liefert bei der trockenen Destillation Hydrochinon, die Oxysalicylsäure spaltet sich beim Erhitzen auf 200 bis 220° in Kohlensäure und Hydrochinon, das Arbutin wird beim Kochen mit höchst verdünnter Schwefelsäure oder durch Vergährung mit Emulsin in Zucker und Hydrochinon zerlegt, dabei bildet sich auch Methylohydrochinon. Parajodphenol wird durch Schmelzen mit wasserhältigem Kali bei 180° ziemlich vollständig in Hydrochinon umgewandelt. $C_6H_4JOH +$

$KOH = KJ + C_6H_4(OH)_2$, auch bei der Oxydation des Anilin mittelst Chromsäure und bei der Reduction des Chinon mit schwefliger Säure wird es erhalten.

Eigenschaften. Das Hydrochinon krystalisirt aus Wasser, von dem es reichlich aufgenommen wird, in hexagonalen Prismen. Durch Sublimation gewonnen, in glänzenden Blättchen. Es schmilzt bei 169°, lässt sich ohne Zersetzung destilliren. Alkohol und Aether lösen es leicht, Benzol ziemlich schwer. Durch Oxydationsmittel, Eisenchlorid, Chlor, Salpetersäure, Chromsäure, Silbernitrat wird es sehr leicht in Chinon verwandelt. Alkalische Silber- und Kupferlösungen werden schon in der Kälte reducirt. Alkalische Hydrochinonlösungen bräunen sich an der Luft. Die Salze des Hydrochinons sind unbeständig. Essigsaures Blei erzeugt keinen Niederschlag, bildet aber ein krystallinisches Doppelsalz. Mit Schwefelwasserstoff und mit schwefliger Säure verbindet es sich direct. Die Verbindungen werden durch Wasser, rasch beim Kochen zerlegt. Mit Chinon verbindet es sich und bildet glänzend goldgrüne Blättchen von Cinhydron $C_{12}H_{10}O_4$. Diese Verbindung veranlasst die grünliche Färbung, welche Eisenchlorid, in geringer Menge zugesetzt, hervorruft, aber bei weiterem Zusatz in Folge Umwandlung in Chinon verschwindet. Das Methylhydrochinon ist dem Guajacol isomer.

Die Substitutionsderivate des Hydrochinons lassen sich zum Theile aus diesem selbst darstellen, viele derselben werden aus dem Chinon, respective dessen Abkömmlingen gewonnen.

Das Chinon, Benzochinon $C_6H_4O_2$ ist der Repräsentant einer Classe von Verbindungen, die sich mit dem Benzol und seinen Homologen durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome ableiten. Ob die beiden Sauerstoffatome mit je einer Affinität unter sich gebunden sind, oder ob durch ihren Eintritt eine von den doppelten Bindungen des Benzolkernes aufgehoben wurde, ist noch unentschieden.

Die Chinone entstehen durch Oxydation der in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoffe mit Chromsäure. Die Chinone werden durch Oxydation der Paraderivate (p. Oxyphenole, p. Amidophenole, p. Diamidobasen) erhalten. Durch Reduction gehen sie wieder in Paraoxyphenole über. Bei partieller Reduction oder vortheilhafter durch vorsichtige Oxydation (mit Fe_2Cl_6) der Oxyphenole werden intermediäre Verbindungen, Cinhydrone, erhalten. Kaliumsulfit erzeugt mit Chinonen p. Oxyphenolsulfonsäuren. Wässerige schweflige Säure führt die Chinone in Hydroxyverbindungen über, gleichzeitig entsteht Schwefelsäure.

Während die Oxyphenole farblos sind, sind die Chinone gewöhnlich gelb oder roth gefärbt, sie sind fest, die der Benzolreihe flüchtig und von eigenthümlichem Geruche.

Die Chinone verbinden sich direct mit Ammoniak, mit primären und secundären Alkoholbasen, auch mit ein- und mehratomigen Phenolen. Nach ihrem chemischen Verhalten lassen sie sich mit den anorganischen Superoxyden vergleichen. Sie wirken stark und oxydirend. Salzsäure wird unter Entbindung von Chlor zerlegt, es entstehen gechlorte Hydrochinone.

Den Kresolen schliessen sich die Oxykresole, Dioxitoluole $C_6H_3CH_3(OH)_2$ an, die hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens den Dioxybenzolen durchaus analog sind, als deren methylirte Abkömmlinge sie sich darstellen. Auch von diesen Verbindungen sind mehrere isomere bekannt. Das Orcin entspricht dem Resorcin, das Homobrenzcatechin dem Brenzcatechin und das Hydrotoluchinon dem Hydrochinon.

Das Homobrenzcatechin ist ein unzersetzt destillirbarer Syrup, sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol löslich, in seinem ganzen Verhalten dem Brenzcatechin ähnlich.

Dessen beide Methyläther sind Bestandtheile des Buchenholzkreosots. Der Monomethyläther, das sogenannte Homoguajacol oder Kreosol $C_6H_3CH_3(OH)OCH_3$ bildet die bei 219 — 220° siedende Fraction des Theers, ist ein schwach aromatisch

riechendes Oel von 1·089 specifischem Gewicht, in Wasser kaum, in Alkohol, Aether. Benzol leicht löslich, seine Salze sind wenig beständig. Der Dimethyläther des Brenzcatechins $C_6 H_3 (CH_3) {}^{OCH_3}_{OCH_3}$ siedet zwischen 214—218°, ist flüssig, unlöslich in Alkalien, färbt Eisenchlorid nicht.

Kreosotum, Kreosot.

Unter der Bezeichnung Kreosot finden sich im Handel ölartige Flüssigkeiten, die nach ihrer Natur und ihrer Zusammensetzung keineswegs gleiche Beschaffenheit zeigen und nur untereinander darin übereinstimmen, dass sie ungefähr bei 200° zu sieden beginnen, sich in alkalischen Flüssigkeiten lösen und antiseptische Wirkungen äussern. Geringe Mengen Kreosot finden sich in jedem Holzessig, erheblichere werden aus dem Buchenholztheer, wohl auch aus dem Nadelholztheer gewonnen. Das aus englischen Fabriken in den Handel kommende Kreosot ist aus letzterem erhalten.

Die österreichische Pharmacopoe verlangt ausdrücklich das aus dem Buchentheer dargestellte Kreosot. Zuverlässige Kriterien, durch welche dieses von jenem zu unterscheiden wäre, lassen sich nicht angeben. Das von Reichenbach zuerst aus dem Buchenholztheer dargestellte Präparat ist ebensowenig wie die gegenwärtige Handelswaare ein chemisches Individuum, vielmehr ein Gemenge phenolartiger Körper, die zwischen 200—225° abdestilliren.

Die Gewinnung des Kreosots geschieht in ähnlicher Weise wie die des Phenols. Es werden die Rectificationsproducte des Buchenholztheeres mit starker Natronlauge durchschüttelt, die darin ungelösten, über der wässerigen Flüssigkeit angesammelten Substanzen entfernt und dann das Kreosot aus der alkalischen Flüssigkeit durch Schwefelsäure abgeschieden. Nach dem Ausschütteln mit schwach alkalischem Wasser, wodurch besonders das Phenol und seine Homologen entfernt werden, unterwirft man das Kreosot der Destillation, wobei die zwischen 200—220° übergehenden Antheile gesondert aufgesammelt werden. Gewinnung.

Als Hauptbestandtheile sind im Kreosot enthalten: das Guajacol und das Kreosol und zwar in der Art, dass bald der eine, bald der andere Bestandtheil in der Waare vorwiegt. Das aus älterer Zeit aus Mähren stammende Kreosot enthält vorwiegend Kreosol, dieses ist aber auch in einigen deutschen und englischen Sorten als Hauptbestandtheil gefunden worden. Ausserdem kommen im Kreosot auch in kleineren Mengen Methylkreosol, sowie Phenol, Kresole, Xylenole und auch Phlorole vor. In der um 210° siedenden Fraction ist vornehmlich Kreosol und Phlorol enthalten. Beide lassen sich aus der ätherischen Lösung durch weingeistige Kalilauge trennen, die Hauptmenge von Kreosolkalium scheidet sich krystallinisch aus, das Phlorolkalium ist in der Mutterlauge enthalten. Bestandtheile.

Das Kreosot stellt eine ölige, frisch bereitet farblose, klare Flüssigkeit dar, die sich an der Luft gelblichbraun färbt, einen eigenthümlich rauchartigen Geruch und brennenden Geschmack besitzt. Auf der Zunge erzeugt es einen weissen Fleck und wirkt ätzend. Das specifische Gewicht ist nicht constant, 1·03—108. Es fängt bei 200° zu sieden an, der grössere Theil geht bis 210° über; ein geringer dickflüssiger Rückstand bleibt aber noch, wenn die Siedetemperatur 220° erreicht hat, der erst bei höherer Temperatur sich verflüchtigt. Das Kreosot bleibt noch bei Temperaturen unter — 25° flüssig. Die Löslichkeit des Kreosots in Wasser ist je nach der Sorte verschieden. Meist gibt es mit 100 Theilen Wasser von 15° eine trübe Lösung, mit 120 Theilen heissen Wassers erhält man eine klare, aber beim Erkalten getrübte Flüssigkeit, die sich nach Ausscheidung öliger Kreosottropfen klärt. Das solcher Art bereitete Aqua Kreosoti besitzt noch immer einen ziemlich brennenden Geschmack. Mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff ist es nach allen Verhältnissen mischbar. In Kali- und Natronlauge löst sich das Kreosot vollständig, die Lösungen bräunen sich an der Luft, in Ammoniak ist es wenig löslich. Das Kreosot löst auch Schwefel und Phosphor, vereinigt sich mit Eigenschaften.

essigsauren und einigen salpetersauren Salzen, mit Chlorcalcium, mit Kampfer, Harzen, Fetten, coagulirt Eiweiss und hindert die Fäulniss.

Da in dem Kreosote je nach Provenienz und Darstellung die Mengenverhältnisse der Hauptbestandtheile wechseln, so treffen die Reactionen auch nicht immer genau zu.

Reactionen. Fügt man einer frisch bereiteten wässerigen Kreosotlösung einen Tropfen verdünnten Eisenchlorids zu, so entsteht momentan eine blaue, schon nach einigen Secunden in schmutzig grau, dann braun übergehende Färbung, während die wässerige Phenollösung anhaltend blau gefärbt bleibt. Eine weingeistige Kreosotlösung färbt sich dunkelgrün, bei etwas mehr Eisenlösung violett, wenn nur sehr wenig Eisenchlorid zugesetzt wurde; eine ätherische Eisenchloridlösung erzeugt nur eine weisse Trübung.

Die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Prüfung mit ammoniakaler Silberlösung bezweckt den Nachweis der beiden Hauptbestandtheile des Kreosots. Sowohl das Guajacol als das Kreosol reduciren in ammoniakaler Lösung Silbersalze unter Ausscheidung von metallischem Silber. Da die Carbolsäure auf ammoniakale Silberlösung nicht einwirkt, so kann durch diese Reaction auch Aufschluss über eine allfällige Verwechslung beider Präparate erhalten werden. Tritt keine Ausscheidung von metallischem Silber ein, so ist Gewissheit gegeben, dass im Probeobject Kreosot nicht enthalten ist.

Der Nachweis eines Phenolgehaltes im Kreosot lässt sich schwieriger führen, weil die Phenolreactionen durch die Anwesenheit der Bestandtheile des Kreosots sehr beeinträchtigt werden.

Prüfung. Ein Mittel, erheblichere Mengen Phenol zu entdecken, gibt das Verhalten des Kreosots zu Ammoniak. Dasselbe löst sich in Ammoniak sehr wenig, die Carbolsäure dagegen leicht. Die Pharmacopoe fordert, dass 1 Volumen Kreosot, mit der zehnfachen Volummenge Ammoniakflüssigkeit geschüttelt, um nicht mehr als den vierten Theil seines Volumens abnehmen dürfe, darnach müsste z. B. 1 Cubikcentimeter Kreosot, mit 10 Cubikcentimeter Ammoniak geschüttelt, noch 0·75 Cubikcentimeter ungelöstes Kreosot geben. Würde weniger erhalten, so wäre umsomehr Phenol vorhanden, als das Volumen des ungelösten Kreosots kleiner ist. Ergänzt könnte die Probe werden, indem man die nach Abscheidung des Kreosots geklärte ammoniakale Lösung abhebt, mit Salzsäure neutralisirt und das ausgeschiedene Oel mit gleichviel Collodium schüttelt; gelatinirt die Mischung, so ist Carbolsäure in derselben enthalten; denn gleiche Volume Kreosot und Collodium bilden eine klare nicht gallertige Mischung. Phenolfreies Kreosot löst sich in 3 Volumen Glycerin, das mit einem Drittel seines Gewichtes Wasser verdünnt wurde, fast nicht auf. 25 Procente phenolhaltendes Kreosot gibt beim Erwärmen eine klare Lösung, die auch beim Erkalten klar bleibt, aber auf Zusatz von Wasser getrübt wird. Carbolsäurehältiges in Glycerin gelöstes Kreosot färbt sich beim Aufbewahren roth wie die Carbolsäure, während reines Kreosot immer nur bräunlich wird.

Einer Bromatmosphäre ausgesetztes Kreosot (vergl. pag. 294) wird rothbraun und verdickt sich. Mit Ammoniak versetzt und dem Bromdampfe ausgesetzt, zeigt das Kreosot eine schmutziggrüne Färbung. Ein aus Carbolsäure und Kreosot hergestelltes Gemisch lässt die Anwesenheit der ersteren nicht mehr erkennen.

Da also der directe Nachweis von Phenol im Kreosot erst gelingt, wenn von demselben sehr beträchtliche Mengen vorhanden sind, so muss bei der Prüfung des Kreosots darauf gesehen werden, dass das Probeobject farblos oder doch nur wenig gelb (nicht röthlich) gefärbt sei, seinen eigenthümlichen Geruch besitze, erst mit 100—120 Theilen warmen Wassers eine klare Lösung gebe und bei 200° zu sieden beginne, in Kalilauge (1 : 2) sich klar ohne oder nur mit gelblicher Färbung löse und beim Verdünnen mit der zehnfachen Menge Wasser keine theerigen Bestandtheile ausscheide. Die alkoholische Lösung des Kreosots darf durch Barytwasser keine Färbung (durch hochsiedende Theersubstanzen, Caerulignon) erleiden.

Acidum chromicum. Chromsäure, Chromtrioxyd, Chromsäure-Anhydrid.

CrO_3. Mischungsgewicht 100·31.

Die Chromsäure kann nur als äusserliches Arzneimittel Anwendung finden, und selbst diese heischt wegen der giftigen Wirkungen dieses Präparates besondere Vorsicht. Einige Pharmacopoeen lassen eine aus gleichen Theilen Wasser und Chromsäure hergestellte Lösung vorräthig halten.

Darstellung. Die Chromsäure kennt man zumeist nur als Anhydrid, das aus dem Kaliumbichromat, wohl auch aus dem Baryumchromat dargestellt wird. Nach älterem Verfahren versetzte man ein Volum bei mittlerer Temperatur gesättigter wässeriger Lösung von Kaliumdichromat mit $1^1/_2$ Volum englischer Schwefelsäure. Die nach dem Erkalten der Mischung in langen Nadeln ausgeschiedene Chromsäure wird auf porösem Gyps oder Thonplatten von der anhaftenden Mutterlauge befreit und zu dem Ende zwischen Ziegelsteinen abgepresst.

Eine bessere Ausbeute erhält man, wenn 300 Gramme dichromsaures Kalium in 500 Cubikcentimetern Wasser und 420 Cubikcentimetern englischer Schwefelsäure durch Erwärmen gelöst und dann zum Erkalten bei Seite gestellt werden, um das gebildete saure Kaliumsulfat auskrystallisiren zu lassen. Die davon abgegossene Flüssigkeit erwärmt man auf 80° bis 90°, fügt noch 150 Cubikcentimeter englischer Schwefelsäure und allmälig so viel Wasser zu, bis sich das ausgeschiedene Chromsäureanhydrid wieder gelöst hat. Nach Verlauf von etwa 24 Stunden ist die grösste Menge des Chromsäureanhydrids auskrystallisirt. Man trennt die Krystalle von der Mutterlauge, aus welcher durch weiteres Verdampfen eine zweite und dritte Krystallisation zu gewinnen ist. Die Krystalle lässt man auf einem Trichter abtropfen und dann zwischen Ziegelsteinen absaugen. Behufs Entfernung der letzten Reste Schwefelsäure und Kaliumdisulfat werden die Krystalle mit concentrirter Salpetersäure (1·46) gewaschen, wieder auf porösen Platten abgesaugt und dann die noch anhängende Salpetersäure durch Erhitzen auf 60° bis 80° entfernt. Die Reinigung kann auch durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser unter Zusatz von etwas chromsaurem Baryum bewirkt werden.

Die grosse Menge Schwefelsäure, welche bei dieser Darstellung verwendet wird und das Fünffache von der beträgt, welche zur Zerlegung des Bichromats und Bildung von saurem Kaliumsulfat erforderlich ist, wird deshalb nöthig, weil die Chromsäure in einer Schwefelsäure von 1·55 specifischem Gewicht schon sehr schwer löslich wird und dass eine Schwefelsäure von 1·72 specifischem Gewicht weniger Chromsäure löst, als das reine Hydrat. Setzt man also einer wässerigen Chromsäurelösung so viel Schwefelsäure zu, dass deren specifisches Gewicht durch das vorhandene Wasser nicht viel unter 1·55 herabgedrückt wird, so sind für die krystallinische Ausscheidung der Chromsäure die günstigsten Bedingungen gegeben. Die theoretische Ausbeute an Chromsäure beträgt 68 Procente des angewendeten Kaliumbichromats, das factische erreicht leicht 60 Procente.

Für die Darstellung der Chromsäure aus Baryumchromat verwendet man auf 1 Theil des Chromates 3 Theile Wasser und 1·4 Theile Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·38. Aus der Lösung entfernt man das nicht durch Krystallisation entfernte Baryumnitrat durch Zusatz von etwas Schwefelsäure.

Eigenschaften. Das Chromsäureanhydrid krystallisirt aus wässeriger Lösung in Form einer zarten, wolligen, rothen Masse, aus schwefelsaurer Lösung in scharlachrothen, glänzenden, in's Violette spielenden Prismen oder Nadeln. Es schmilzt bei 193° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer schwarzrothen, metallglänzenden, krystallinischen Masse erstarrt. Auf 250° erhitzt, entwickelt es Sauerstoff und bildet zuerst chromsaures Chromoxyd, bei gesteigerter Hitze dunkelgrünes Chromoxyd, Cr_2O_3. In feuchter Luft zerfliesst das Anhydrid zu einer rothbraunen Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser gelbroth wird, die Haut, Wolle und Seide gelb färbt, sauer und herbe schmeckt. In trockenem Schwefelkohlenstoff lassen sich

die Chromsäurekrystalle einige Tage unverändert aufbewahren, in Eisessig lösen sie sich, ohne daraus zu krystallisiren; in dieser Lösung wird es vielfach als Oxydationsmittel bei Darstellung organischer Verbindungen benützt. In reinem Aether löst sich das Anhydrid ohne Veränderung, wird jedoch Aether auf eine grössere Menge trockener Chromsäure getröpfelt, so erfolgt unter Ausscheidung von grünem Chromoxyd rasche Oxydation. Concentrirter Alkohol, in feinem Strahle auf die trockene Verbindung gebracht, entzündet sich dabei. Die meisten organischen Flüssigkeiten werden vom Chromsäureanhydrid angegriffen, es wirkt überhaupt als sehr kräftiges Oxydationsmittel. Durch Zink und Magnesium wird es schon in der Kälte zu braunem, chromsaurem Chromoxyd CrO_2 reducirt, das sich zum Theile niederschlägt, zum Theile in Lösung bleibt, bei grösserer Verdünnung eine gelbe Lösung bildet, durch Basen in Chromsäuresalz und Chromoxydhydrat umgesetzt wird. Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, arsenige Säure, Eisenoxydulsalze, Zinnchlorür reduciren in wässeriger Lösung das Chromsäureanhydrid und liefern bei Gegenwart von genügender Säure grüne Lösungen.

Schwefelsäurehydrat sowie Salpetersäure lösen das Anhydrid in reichlicher Menge. Beim Erhitzen entweicht Sauerstoff und es bildet sich schwefelsaures Chromoxyd. Mässig concentrirte Salzsäure entwickelt unter Bildung einer braunen Flüssigkeit Chlor; starke Salzsäure gibt unter Chlorentwicklung eine grüne Lösung von Chromchlorid Cr_2Cl_6. Wasserfreie Chlorwasserstoffsäure aber wirkt auf das Chromsäureanhydrid derart ein, dass Wasser und Chlorochromsäure gebildet wird. $2\,HCl + CrO_3 = H_2O + CrO_2Cl_2$.

Reactionen. Ein charakteristisches Verhalten, das zugleich zum Nachweise dienen kann, zeigt die Chromsäure zu Wasserstoffsuperoxyd (dargestellt durch Zusammenschütteln von 1 Theile Barymsuperoxyd, 100 Theilen Wasser und 2 Theilen verdünnter Schwefelsäure). Werden 5—10 Cubikcentimeter dieser Wasserstoffsuperoxyd haltenden Lösung in einer Proberöhre mit etwas Aether überschichtet und hiezu eine sehr verdünnte Chromsäurelösung in kleinen Mengen zugesetzt, so entsteht eine schöne blaue Färbung, die vom Aether beim Schütteln aufgenommen wird, aber alsbald verblasst.

Ueberschichtet man eine sehr verdünnte Chromsäurelösuug mit einer frisch bereiteten Lösung von Guajacharz in Alkohol (1 : 100) oder des Guajacholzes in Weingeist oder Chloroform, so tritt ebenfalls an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine blaugrüne, bei Anwendung von Chloroform eine schön blaue Färbung auf, die bei sehr grosser Verdünnung der Chromsäure mehr violettroth erscheint. Versetzt man chromsaure Salze mit etwas Schwefelsäure, so erhält man dieselbe Reaction, welche durch Oxydation der Guajaconsäure verursacht wird, übrigens auch durch andere oxydirend wirkende Substanzen hervorgerufen werden kann.

Erkannt wird die Chromsäure an ihrer Eigenschaft, durchwegs nur gefärbte Verbindungen (gelbe oder rothe) zu bilden und bei der Reduction zu Chromoxyd grün gefärbte Lösungen zu geben.

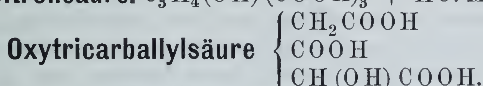
Reinheitsproben. Die Pharmacopoe stellt an die Reinheit dieses Präparates keine besonderen Anforderungen. In der That würde die Darstellung eines absolut reinen Präparates einen Aufwand von Arbeit und Sorgfalt erfordern, der mit dessen pharmaceutischer Verwendbarkeit ausser allem Verhältnisse stehen würde. Geringe Mengen von Kaliumdichromat, Kaliumsulfat und auch von freier Schwefelsäure oder Spuren anhaftender Salpetersäure finden sich in der Handelswaare gewöhnlich. Glüht man Chromsäureanhydrid im Platintiegel anhaltend und zieht den Glührückstand mit Wasser aus, so gehen in dieses das Kaliumsulfat und Kaliumchromat über; letzteres färbt die Flüssigkeit gelb. Die Anwesenheit von schwefelsaurem und chromsaurem Kalium wird in der Lösung durch Chlorbaryum nachgewiesen. Die entstandene Fällung gibt an stark verdünnte Salzsäure das Baryumchromat ab, während das Sulfat ungelöst bleibt. Durch die vorstehenden Proben ist in der salzsauren Lösung die Chromsäure leicht zu entdecken. Auf freie Schwefelsäure wäre derart zu prüfen, dass eine Probe des Präparates in wenig Wasser gelöst, dann mit Weingeist und etwas Salzsäure erwärmt

und schliesslich dem Filtrate Chlorbaryum zugesetzt wird. Eine Trübung oder ein deutlicher Niederschlag gibt die Anwesenheit der Schwefelsäure zu erkennen.

Constitution der Salze.

Wird die Chromsäure aus ihren basischen Verbindungen durch Säure abgeschieden, so ist sie in wässeriger Lösung als Hydrat enthalten, dessen Zusammensetzung der Formel $Cr\,O_2{}^{O\,H}_{O\,H}$ entspricht. Im isolirten Zustande ist dieses Hydrat noch nicht dargestellt, indem sie beim Eindampfen der Lösung, sowie bei Einwirkung Wasser bindender Säuren sofort in Anhydrid und Wasser zerfällt. Die neutralen Salze der Chromsäure haben Aehnlichkeit mit denen der Schwefelsäure sowohl rücksichtlich ihrer Krystallform als ihrer Zusammensetzung. Die Chromsäure fungirt als zweibasische Säure, aber bildet mit einwerthigen Metallen nur neutrale, keine saueren Verbindungen. Die Salze, welche man als saure gewöhnlich bezeichnet, enthalten keinen substitutionsfähigen Hydroxylwasserstoff. Man betrachtete daher dieselben als Verbindungen der neutralen Salze mit Chromsäureanhydrid. Den theoretischen Anschauungen entsprechend, sind dieselben als Verbindungen aufzufassen, die aus zwei oder auch drei Molecülen Chromsäurehydrat durch Condensation zu einem Molecüle hervorgehen, wie eine solche sowohl bei mehrbasischen Mineralsäuren (Borsäure, Kieselsäure, Schwefelsäure), als auch bei organischen Säuren (Diweinsäure, Diglykolsäure etc.) zu Stande kommt. In der That kennt man Kaliumverbindungen der Chromsäure, in welchen 2 Kaliumatome an ein aus zwei, drei, selbst aus vier Molecülen Chromsäure entstandenes Molecül gebunden sind. Die Dichromsäure wäre demnach im Hydratzustande auszudrücken durch die Formel $H\,O\,Cr\,O_2\,O\,Cr\,O_2\,OH$, die Trichromsäure durch die Formel $H\,O\,Cr\,O_2\,O\,O\,Cr\,O_2\,O\,H$ etc. Das gewöhnlich als saures chromsaures Kalium, Kaliumbichromat bezeichnete Salz stellt sich demnach als dichromsaures, das dreifach saure als trichromsaures und das vierfach saure Salz als tetrachromsaures Salz, Kaliumdi-, -tri-, -tetrachromat dar. Die Salze der Chromsäure sind gelb oder roth gefärbt, die der Alkalien, des Calciums und Magnesiums sind in Wasser löslich, alle übrigen aber schwer oder unlöslich. Die Bleiverbindung zeichnet sich durch eine schön gelbe, die Silberverbindung durch eine dunkelrothe, die Quecksilberoxydulverbindung durch eine ziegelrothe Farbe aus. Alle drei sind in Wasser unlöslich, in Salpetersäure löslich.

Acidum citricum. Citronsäure. $C_3\,H_4\,(O\,H)\,(C\,O\,O\,H)_3 + H\,O$. Mischungsgewicht 210.



Oxytricarballylsäure $\begin{cases} C\,H_2\,C\,O\,O\,H \\ C\,O\,O\,H \\ C\,H\,(O\,H)\,C\,O\,O\,H. \end{cases}$

Vorkommen.

Die Citronsäure ist eine der häufiger vorkommenden Pflanzensäuren und findet sich sowohl frei, als auch gebunden an Kalium und Calcium, hauptsächlich in Früchten, aber auch in Wurzeln, Blättern, Samen, Rinden etc., theils allein, häufiger begleitet von Weinsäure, Apfelsäure, Aconitsäure, Essigsäure etc., vor. Reichlichere Mengen derselben enthalten die Citronen, die Früchte von Ribes rubrum und grossularia, von Vaccinium vitis idaea und myrtillus, von Rubus idaeus, Prunus padus, Sorbus aucuparia, Solanum hypopersicum etc. Auch in den Blättern von Cerasus acida, Asperula odorata, Galiium verum, Nicotiana tabacum, Aconitum lycoctonum, Lactuca virosa und sativa, Chelidonium majus, in den Knollen der Kartoffeln, von Helianthus tuberosus, in den Runkelrüben, in den Zwiebeln von Allium cepa, in den Tamarinden, Kaffeebohnen, in den Samen der Lupinen, Bohnen, Erbsen, Wicken, in den Eicheln, in der Krappwurzel, in der Rinde von Pyrus malus und Aesculus hypocastanum wurde Citronsäure nachgewiesen.

Darstellung.

Auf synthetischem Wege ist diese Säure aus dem Dichloraceton, sowie aus der Acetondicarbonsäure durch successives Behandeln mit Blausäure und Salzsäure dargestellt worden. Technisch wird die Citronsäure fast ausschliesslich aus dem Safte der Citronen, der theils in eingedicktem Zustande, theils als citronsaurer Kalk in den Handel kommt, gewonnen.

Der bald nach der Ernte aus unbeschädigten Citronen gepresste Saft enthält im Durchschnitte 8 Procent Citronsäure. Eine Citrone gibt 30—35 Gramme Saft. Bei längerer Aufbewahrung vermindert sich der Säuregehalt, so dass der im April gepresste Saft bis ein Drittheil seines ursprünglichen Säuregehaltes einbüsst. Der Saft schadhafter Citronen hat eine geringere Acidität und enthält auch mehr fremde Säuren, bis 9 Procente des Gesammtgehaltes. Auch der Saft der Bergamotten ist säureärmer, als der der Limonen; die fremden Säuren betragen bis 13 Procente des Gesammtgehaltes. Bei der fabriksmässigen Gewinnung beträgt die Ausbeute an Citronsäure etwa 5·5 Procente vom Gewichte der Citronen.

Behufs der Darstellung der Citronsäure wird zunächst der ausgepresste Saft behufs Abscheidung der schleimigen Bestandtheile der Gährung überlassen, sodann mit Eiweiss geklärt, filtrirt, zum Sieden erhitzt und schliesslich mit fein geschlämmter Kreide annähernd und durch Zusatz von verdünnter Kalkmilch vollends neutralisirt. Das ausgeschiedene Tricalciumcitrat wird durch Coliren von der Flüssigkeit getrennt, mit heissem Wasser ausgewaschen und hierauf allmälig mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Menge der letzteren wird nach der Menge Kreide bemessen. (Da das Aequivalent der Schwefelsäure 49, das der Kreide 50 ist, so wäre so viel Schwefelsäurehydrat zu verwenden, als Kreide in Verwendung kam.) Jedoch um die letzten Reste sauren Calciumcitrates, welches die Krystallisation der Citronsäure hindert, zu zerlegen, wird ein geringer Ueberschuss von Schwefelsäure zugesetzt (auf 1 Theil Kreide 1·2 Theile Schwefelsäurehydrat, das mit der sechsfachen Menge Wasser verdünnt wird). Nach dem Zusatz der Schwefelsäure erwärmt man die Flüssigkeit unter beständigem Umrühren zum Kochen, entfernt den ausgeschiedenen Gyps, dampft das Filtrat erst auf freiem Feuer bis etwa 1·13 specifisches Gewicht, hierauf im Wasserbade bis zum Erscheinen einer Krystallhaut ab. Die beim längeren Stehen an einem kühlen Orte ausgeschiedenen, meist gelblich gefärbten Krystalle werden im Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die dunkel gefärbten Mutterlaugen werden wie der rohe Citronensaft wieder mit Kreide behandelt und weiter verarbeitet. Man setzt denselben wohl auch etwas citronsauren Kalk, jedoch mit der Vorsicht zu, dass nicht alle freie Schwefelsäure entfernt wird, wobei nebst Gyps auch ein flockiger Absatz von fremden, in der Lösung enthaltenen Stoffen, Phosphate der Thonerde und des Eisens etc. sich ausscheidet.

Eigenschaften. Die Citronsäure krystallisirt aus den eingedampften, nicht zu stark erhitzten wässerigen Lösungen, sowie beim freiwilligen Verdunsten derselben in farblosen rhombischen Säulen mit einem Molecül Krystallwasser, das sie beim Trocknen im Vacuum oder beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure zum Theile bis 130° erhitzt, vollständig verlieren; die Krystalle sintern dabei zusammen und erhalten stellenweise eine gelbliche Färbung. Aus einer längere Zeit im Sieden erhaltenen Lösung krystallisirt die Citronsäure wasserfrei aus. Uebersättigte Lösungen bleiben flüssig. Bis 150° bis 160° erhitzt, bleibt die Citronsäure unzersetzt, darüber hinaus erleidet sie tief eingreifende Veränderungen.

Zur Auflösung der Säure genügen 0·75 Theile kaltes, 0·5 Theile heisses Wasser; die Lösung ist optisch inactiv, reagirt und schmeckt stark sauer und schimmelt leicht, besonders im verdünnten Zustande. Bei 15° lösen 100 Theile 90 procentiger Weingeist 100 Theile; absoluter Alkohol 75·9 Theile und 100 Theile Aether 2·2 Theile wasserfreier Citronsäure. 100 Theile wasserfreier Aether lösen 9·1 Theile krystallisirte Säure.

Die Citronsäure erleidet innerhalb der Temperaturen von 170° bis 200° eine Zersetzung, wobei einerseits Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserdampf und Aceton entweichen, andererseits Aconitsäure unter Austritt von 1 Molecül Wasser aus der wasserfreien Citronsäure hervorgeht. Aus $C_3H_4(OH)(COOH)_3$ entsteht einerseits $2\,CO_2 + CO + H_2O + CH_3COCH_3$ andererseits $H_2O + C_3H_3(COOH)_3$. (Aconitsäure.)

Ist die Temperatur auf 200° gestiegen, so entweicht Kohlensäure und es destillirt eine schwach saure, in der Vorlage erstarrende Flüssigkeit über, welche nebst Wasser

Itacon- und Citraconsäure und das Anhydrid der letzteren Säure enthält. Bei fortgesetzter Destillation geht ein schwarzes, Citraconsäureanhydrid enthaltendes Oel über, als Rückstand bleibt lockere Kohle.

Aehnlich wie die Hitze, wirken auch wässerige Säuren auf die Citronsäure. Schon beim fortgesetzten Kochen mit Wasser wird die Citronsäure zersetzt. Zusatz verdünnter Schwefelsäure befördert diese Zersetzung; bis 160° erhitzt, entstehen Aconit- und Itaconsäure. Salzsäure erzeugt aus ihr beim Erhitzen auf 140° unter Wasserabspaltung Aconitsäure, bei 190° unter Austritt von Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd bildet sich die zweibasische Diconsäure $C_9 H_{10} O_6$. Werden Krystalle der Citronsäure bei Temperaturen von 0° bis 10° mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure übergossen, so färben sich dieselben im Verlaufe einiger Stunden gelb; die Färbung tritt beim Erwärmen bis 50° rascher und unter Gasentwicklung ein, erst bei anhaltenderem Erwärmen im Wasserbade über 90° färbt sich die Lösung braunroth, dabei wird auch Acetonbildung bemerkt. Es beginnt die Entwicklung von schwefliger Säure unter Bildung von, nach ihrer Zusammensetzung, unbekannten Säuren. Die Gelbfärbung der Citronsäure wird auch noch in der Wärme des Wasserbades mit einer Säure vom specifischen Gewichte 1·42 rasch hervorgerufen, im Gegensatz zu Weinsäure, die durch Schwefelsäure von diesem specifischen Gewichte bei 90° noch nicht gefärbt wird. Wird Citronensäure im Wasserbade mit concentrirter Schwefelsäure eben nur bis zur Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd erwärmt, dann abgekühlt und Wasser allmälig zugesetzt, so bildet sich neben Ameisensäure zugleich eine krystallinische Masse von Acetondicarbonsäure $CO (CH_2 CO OH_2))$. Die wässerige Lösung dieser Säure färbt sich nach Zusatz von Eisenchlorid violett.

Concentrirte Salpetersäure wirkt auf Citronsäure theils oxydirend und verwandelt sie in Oxalsäure, Essigsäure und Kohlensäure, theils wird sie in stickstoffhaltige Verbindungen von complicirter Zusammensetzung überführt, die sich beim Behandeln des Productes mit Wasser als krystallinisch erstarrendes Oel abscheiden. Aus diesem hat man zwei Körper isolirt, von welchen der eine (Eulyt genannt, $C_6 H_6 N_4 O_7$) in Wasser löslich, der andere (Dyslyt $C_8 H_6 N_4 O_4$) fast unlöslich ist. Wird Citronsäure in ein Gemisch aus 1 Theil concentrirter Salpetersäure und 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure eingetragen, so bildet sich Nitrocitronsäure, die höchst unbeständig und wenig untersucht ist.

Gegen Oxydationsmittel ist die Citronsäure überaus empfindlich. Als Producte der Oxydation erscheinen am häufigsten Kohlensäure und Aceton, zuweilen Oxalsäure, auch Essigsäure und Ameisensäure. Angesäuerte Chamäleonlösung gibt Kohlensäure und Aceton, neutrale dagegen Oxalsäure und kein Aceton. Beim Zusammenreiben der geschmolzenen Säure mit Bleisuperoxyd tritt schon bei 23° lebhaftes Glühen ein. Quecksilberoxyd und Mangansuperoxyd wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur darauf ein, schmelzendes Aetzkali erzeugt Oxalsäure und Essigsäure. Chlor und Brom spalten die Citronsäure in Verbindungen von geringerem Kohlenstoffgehalte, welche sodann eine Substitution durch Halogenatome erleiden.

Die Citronsäure enthält drei an das Carboxyl gebundene Hydroxyle und überdies noch ein Alkoholhydroxyl, ist demnach eine dreibasische, vieratomige Säure, die drei Reihen von Salzen, neutrale, einfach und zweifach saure Salze bildet, je nachdem drei, zwei oder nur ein Carboxylwasserstoff durch Metalle vertreten werden. Das vierte im Alkoholhydroxyl vertretbare Wasserstoffatom kann wohl auch durch Metalle, leichter jedoch durch Säureradicale ersetzt werden. Salze.

Die neutralen und auch die sauren Salze der Alkalien sind in Wasser löslich; die sauren lösen sich auch in Alkohol. Die neutralen Salze der Erdalkalien (das des Magnesiums ausgenommen) sind in Wasser schwer oder unlöslich. Citronsäure fällt Barytwasser, der amorphe, flockige Niederschlag wird beim Kochen krystallinisch, Kalkwasser wird durch Citronsäure in der Kälte nicht gefällt, bei Ueberschuss von Kalkwasser erfolgt beim Kochen Fällung von citronsaurem Calcium, das sich beim Erkalten wieder löst; bei Anwesenheit von Ammoniak erfolgt jedoch die vollständige Ausscheidung des

citronsauren Kalks erst nach Zusatz von Alkohol. Die citronsauren Erdalkalien entstehen in Folge doppelter Zersetzung, hauptsächlich beim Kochen; Ueberschuss des einen oder anderen Fällungsmittels, besonders des citronsauren Alkali, löst den Niederschlag wieder auf. Die sauren Citrate der Erdalkalien sind in Wasser löslich; auch die Citrate der Erden und vieler schweren Metalle, wie Blei, Quecksilber, Silber sind in Wasser unlöslich. Sie entstehen theils durch Zersetzung ihrer essigsauren Salze durch freie Citronsäure, besonders aber durch doppelte Zersetzung der betreffenden Nitrate oder Sulfate mittelst citronsaurem Alkali. Viele dieser unlöslichen Citrate bilden mit citronsaurem Alkali Doppelsalze, die im Wasser löslich sind, weshalb der erst entstandene Niederschlag im Ueberschusse des Alkalicitrates sich wieder löst. In diesen Doppelsalzen zeigen die darin enthaltenen Metalloxyde ein abweichendes Verhalten gegen gewisse Reagentien. So wird Thonerde, Eisenoxydul und Oxyd, Kupferoxyd durch Ammoniak oder auch durch kohlensaures oder phosphorsaures, borsaures, arsensaures Alkali nicht gefällt; Ferrocyankalium erzeugt in citronsaurem Eisenoxydkali nur eine tiefgelbe Färbung, und erst bei Zusatz von viel Salzsäure entsteht die Fällung von Berlinerblau. Ebenso lässt sich in Lösungen, die citronsaures Kali enthalten, weder Baryt durch Schwefelsäure, noch diese durch jenen vollständig ausfällen, freie Citronsäure jedoch hindert die Reaction von Barytsalzen und Schwefelsäure nicht. Das Bleisulfat löst sich in citronsaurem Alkali auf. Die Lösungen von citronsauren Salzen schimmeln leicht an der Luft; bei Einwirkung von Fermenten unterliegen sie einer Gährung. Bei stärkerem Erhitzen zersetzen sie sich unter Wasserverlust und bilden aconitsaure Salze.

Reagentien. Zur Erkennung der Citronsäure und zur Unterscheidung von der häufig neben ihr vorkommenden Weinsäure dienen folgende Reactionen. Weinsäure ist optisch activ, Citronsäure inactiv, jene entwickelt beim Erhitzen den Geruch nach verbranntem Zucker, diese stechend riechende Dämpfe. Die sauren citronsauren Kalisalze sind in Wasser und Alkohol löslich, es wird also eine citronsaure Lösung durch Zusatz von essigsaurem Kalium und Alkohol nicht gefällt, wogegen bei Anwesenheit von Weinsäure nach dem Umrühren sich eine krystallinische Ausscheidung einstellt. Weinsäurelösung trübt sich mit überschüssigem Kalkwasser schon in der Kälte, die Citronsäure gibt erst beim Erhitzen bis zum Kochen einen flockigen Niederschlag, der nach dem Erkalten im verschlossenen Gefässe, wodurch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft abgehalten wird, wieder vollständig löslich ist, wenn nicht in Folge längeren Kochens der Niederschlag krystallinisch geworden ist. Verdünnte wässerige Lösungen von citronsauren Salzen verhalten sich gegen Kalkwasser ebenso, wie freie Säure, wenn das Kalkwasser zur vollständigen Umwandlung in Calciumcitrat ausreichte, unverändertes Alkalicitrat dagegen würde lösend auf Calciumcitrat wirken und dadurch die Fällung beeinträchtigen. Chlorcalciumlösung erzeugt in wässerigen Lösungen freier Citronsäure oder neutraler citronsaurer Salze keinen Niederschlag in der Kälte, wenn die Lösungen verdünnt sind. Wird die freie Säure mit Ammoniak neutralisirt, so entsteht nur bei genügender Concentration eine Fällung. Beim Kochen dagegen entsteht auch in verdünnten Lösungen eine Fällung. Diese ist in Aetzkali unlöslich und wird auch, sobald sie krystallinische Beschaffenheit angenommen hat, in Chlorammonium unlöslich. Dieses Verhalten ist bei Vornahme der von der Pharmacopoe vorgeschriebenen Identitätsprobe wohl zu beachten. (Vergl. Bd. III, pag. 8.)

Baryumacetat, im Ueberschusse angewendet, scheidet aus neutralen Lösungen von Citraten, wie aus mit Ammoniak neutralisirter Citronsäurelösung, einen amorphen Niederschlag ab, der beim Kochen krystallinisch ($2\,C_6\,H_5\,O_7,\ Ba_3 + 3^1/_2\ H_2O$) und in Wasser vollkommen unlöslich wird, daher zur Fällung der Citronensäure aus Pflanzensäften Anwendung findet.

Silbernitrat fällt Lösungen freier Citronsäure nicht, erst nach der Neutralisation mit Ammoniak scheidet sich weisses, in überschüssigem Ammoniak und in

Salpetersäure lösliches Silbercitrat aus, das beim Kochen keine Reduction erleidet und sich dadurch vom weinsauren Silber unterscheidet, welches beim Kochen reducirt wird.

Auch das Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure kann zur Erkennung der Citronsäure und Unterscheidung von Weinsäure benützt werden. Wird 1 Theil Citronsäure oder ihrer Salze mit 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure, in sorgfältig gereinigter Eprouvette vor Zutritt von Staub geschützt, zusammengemischt, so erfolgt Lösung ohne jede Bräunung; beim Erwärmen der Lösung stellt sich Gelbfärbung und Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäure ein. Bräunung und Entwicklung von schwefliger Säure tritt erst auf, wenn die Temperatur über 90° steigt. Darnach ist die von der Pharmacopoe gestellte Forderung zu beurtheilen. Weinsäure erfährt schon beim Erhitzen auf 50° Braunfärbung, dabei entwickelt sich Caramelgeruch, bei etwas stärkerem Erhitzen stellt sich Schwärzung und Entwicklung von schwefliger Säure ein.

Erhitzt man in zugeschmolzenem Rohre 1 Theil Citronsäure mit 6 Theilen 10 procentiger Ammoniakflüssigkeit, 6 Stunden lang, auf 110° bis 120°, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, während kleine Krystalle in derselben herumschwimmen. Giesst man nach dem Abkühlen den Röhreninhalt in eine flache Schale, so färbt sich dieselbe im Lichte nach einigen Stunden, unter steter Zunahme der Intensität blau, nach einigen Tagen grün. Schliesslich verschwindet die Färbung. Bei Lichtabschluss tritt die Blaufärbung sehr langsam ein. Die Reaction gelingt noch mit 10, nicht mehr mit 5 Milligrammen Citronsäure, selbst bei Anwesenheit von Oxalsäure, Weinsäure und Apfelsäure. Diese Reaction kann als specifische für Citronsäure angesehen werden und dürfte auf die Bildung amidartiger Verbindungen zurückzuführen sein. In der That löst sich die aus dem Citronsäureamid durch Salzsäure dargestellte Citracinsäure $C_6 H_5 NO_4$ (Dioxyisonicotinsäure) in Ammoniak mit dunkelblauer Farbe auf.

Nachweis.

Zum Nachweis der Citronsäure in Fruchtsäften und zur Trennung von anderen Säuren verfährt man am zweckmässigsten in folgender Art. Der Saft wird mit gleich viel Alkohol vermischt, nach erfolgter Klärung abfiltrirt, mit überschüssigem Bleiacetat gefällt. Der entstandene Niederschlag wird gesammelt, gewaschen und dann mit Ammoniak digerirt. Die hiebei erzielte Lösung wird behufs Entfernung des Ammoniaks erwärmt und dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das ausgeschiedene Schwefelblei wird abfiltrirt, das Filtrat zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs erwärmt, dann mit essigsaurem Kali die Weinsäure gefällt und die Lösung entweder mit Chlorcalcium, etwas Ammoniak und Alkohol, oder mit überschüssigem Baryumacetat versetzt und der entstandene Barytniederschlag nebst der Flüssigkeit gekocht, das ausgeschiedene Baryumcitrat auf dem Filter gesammelt.

Das Calciumcitrat enthält auch Calciummalat, welches durch Auskochen mit kochendem Kalkwasser entfernt werden kann. Aus den erhaltenen Citraten wird die Citronsäure durch Schwefelsäure abgeschieden und dann, wie oben angegeben, geprüft.

Prüfung auf Reinheit.

Zur Beurtheilung des Grades der Reinheit der Citronsäure nach Vorschrift der Pharmacopoe ist vor Allem darauf zu achten, dass die Krystalle farblos, wasserhell, trocken seien, beim Verbrennen eine nur sehr geringe Menge Asche hinterlassen, also im Allgemeinen frei von Salzen und insbesondere von durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällbaren Metallen, sind. Behufs Vornahme der Prüfung werden etwa 2 Gramme der zerriebenen Säure in der 5 fachen Menge Wasser gelöst. 1 Theil dieser Lösung wird mit dem 3 fachen Volumen gesättigten Schwefelwasserstoffwassers geschüttelt, es darf hierbei keine, auch nicht auf weissem Hintergrunde bemerkbare braune Färbung oder Fällung — von Blei oder Kupfer bedingt — auftreten und auch nach Zusatz von Ammoniak weder eine Färbung noch eine Fällung — von Eisen etc. bewirkt — sich einstellen. Weitere Proben der citronsauren Lösung dürfen nach Zusatz von oxalsaurem Ammonium und von salpetersaurem Baryum erst nach einiger Zeit schwach getrübt werden, bedingt durch Spuren von Kalk oder von Schwefelsäure. Eine allfällige Anwesenheit von Oxalsäure wird auch bei der Probe mit Kalkwasser an dem Auftreten eines Niederschlages erkannt, der schon in der Kälte

erscheint und sich in verdünnter Essigsäure nicht löst, im Gegensatze zum allfällig durch Weinsäure hervorgerufenen Niederschlag, der in Essigsäure löslich ist.

Bei Vornahme der von der Pharmacopoe zum Nachweis von Weinsäure vorgeschriebenen Probe muss vor Allem darauf Bedacht genommen werden, dass durch organischen Staub, Papierfasern u. dgl. gleichfalls eine Bräunung der Schwefelsäure eintreten kann. Man wählt daher zu dieser Probe grössere Krystalle aus, die in einem, mit reiner concentrirter Schwefelsäure gereinigten Reibschälchen zerdrückt und dann in ein ebenso gereinigtes Proberohr gebracht werden, das man in ein, mit Wasser gefülltes und auf 90° bis 100° erwärmt gehaltenes Becherglas eine Stunde lang einstellt und durch geeignete Bedeckung dafür sorgt, dass kein organischer Staub in dasselbe gelangen kann. Bei Anwesenheit von $^1/_2$ Procent Weinsäure wird die gelbe Färbung der Lösung alsbald dunkelbraun.

In Lösungen lässt sich der Gehalt an freier Citronsäure bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator genau ermitteln. 1 Molecül Citronsäure sättigt 3 Molecüle Natriumhydroxyd, sonach fordern 210 Milligramme Säure 30 Cubikcentimeter Zehntelnormalnatron zur Neutralisation.

Acidum formicicum. Ameisensäure. HCOOH. Mischungsgewicht 46. Hydrocarbonsäure, Formylsäure.

Die Ameisensäure und der als Volksmittel gebräuchliche Spiritus formicarum haben zwar in der österreichischen Pharmacopoe keinen Platz mehr gefunden, sind aber aus dem Arzneischatze noch nicht verdrängt. Die deutsche Pharmacopoe normirt das specifische Gewicht der Ameisensäure auf 1·060—1·063, dem ein Säuregehalt von 25 Procent entspricht. Der Spiritus formicarum wird nicht mehr durch Destillation der Waldameisen mit verdünntem Weingeist, sondern durch Mischung von 4 Theilen Ameisensäure, 26 Theilen Wasser und 70 Theilen Spiritus hergestellt. Er soll das specifische Gewicht 0·894—0·898 besitzen.

Vorkommen. Die Ameisensäure kommt in der Natur fertig gebildet in wässeriger Lösung vor; das Secret der Waldameise ist eine solche Lösung. Sie findet sich in den Haaren der Processionsraupe, in den Blättern der Brennnessel, in Secreten des menschlichen Körpers, in Mineralwässern. Vielfach tritt sie als Oxydationsproduct organischer Stoffe und als Zersetzungsproduct derselben auf, so beim Zerlegen der Blausäure mit Salzsäure oder Alkalien des Chlorals, Chloroforms u. s. w.

Darstellung. Die Darstellung der Ameisensäure wurde früher durch Destillation eines Gemenges aus Stärke oder Zucker mit gepulvertem Braunstein und wässeriger Schwefelsäure bewirkt. Die einzig praktische und auch sehr ergiebige Darstellungsmethode der Ameisensäure beruht auf der Zerlegung der Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH} = CO_2$ und $HCOOH$. Diese Zerlegung geht leicht und glatt vor sich, wenn man die Oxalsäure mit syrupdickem Glycerin gegen 100° erwärmt. Wirkt wasserfreies Glycerin auf krystallisirte Oxalsäure bei 75° ein, so entsteht reichlich Kohlensäure, zugleich aber bildet sich einfach ameisensaurer Glycerinäther, $C_3H_5(OH)_3 + C_2O_4H_2$ geben $CO_2 + H_2O + C_3H_5(OH)_2\,O(HCO)$. Dieser Aether wird durch das schon vorhandene Wasser und beim weiteren Zusatz von krystallisirter Oxalsäure, durch das Wasser dieser letzteren wieder in Glycerin und Ameisensäure zerlegt, $C_3H_5(OH)_2\,O(CHO) + H_2O = C_3H_5(OH)_3 + HCOOH$. Da die im Ueberschusse vorhandene Oxalsäure gleichzeitig die Neubildung von ameisensaurem Glycerinäther bedingt, welcher dann wieder derselben Zersetzung unterliegt, wobei Glycerin regenerirt wird, so lässt sich ganz analog, wie bei Bereitung des Aethyläthers mit Schwefelsäure und Alkohol, mit derselben Menge Glycerin eine grosse Quantität Oxalsäure in Ameisensäure verwandeln.

Um von vornherein eine concentrirtere Ameisensäure zu erhalten, unterwirft man ein Gemisch von 100 Theilen krystallisirter Kleesäure und ebensoviel syrupdicken Glycerins in einer, mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte bei einer 110° nicht übersteigenden Temperatur der Destillation, bis etwa 60—64 Theile abdestillirt

sind. In dem Retortenrückstande kann neuerdings dieselbe Menge zerriebener Oxalsäure eingetragen und der Destillation unterworfen werden. Anfangs geht verdünntere, dann concentrirtere Ameisensäure über, das Destillat enthält eine Säure von etwa 50—54 Procent CH_2O_2, welche durch Rectification zu reinigen ist.

Lässt man entwässerte Oxalsäure auf Glycerin wirken, so kann eine Säure von 75 Procent gewonnen werden. Dabei ist jedoch sehr vorsichtiges Erwärmen nöthig, weil die zähe Masse durch die entweichende Kohlensäure stark aufgebläht wird. Löst man in der erwärmten 75procentigen Säure entwässerte Oxalsäure auf, so krystallisirt daraus beim Erkalten wasserhältige Oxalsäure; die davon abgegossene Flüssigkeit gibt bei der Destillation eine noch concentrirtere Säure. Durch Erhitzen von trockenem, ameisensaurem Natrium, das mit entwässerter Oxalsäure in äquivalenter Menge innig gemischt ist, im Dampfbade lässt sich nahezu reines Ameisensäurehydrat gewinnen.

Das mittelst Glycerin bereitete Präparat hat meist einen unangenehmen Nebengeruch, der von aus dem Glycerin entstandenen Allylverbindungen verursacht wird. Bei stärkerer Erhitzung wird Acroleïn gebildet. Um die Ameisensäure davon zu befreien, verwandelt man dieselhe in ameisensaures Natrium und unterwirft dieses mit concentrirter Schwefelsäure, die jedoch mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt werden muss, um einer Zersetzung der Ameisensäure vorzubeugen, der Destillation.

Eigenschaften.

Das Ameisensäurehydrat bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruche und stark saurem Geschmacke, die unter 0^0 abgekühlt, zu glänzenden Blättern erstarrt; die Krystalle schmelzen erst bei $8 \cdot 6^0$. Die Ameisensäure siedet bei 99^0 und besitzt das specifische Gewicht bei 15^0 C. von $1 \cdot 225$. Ihr Dampf ist brennbar, auf die Haut gebracht, zieht sie Blasen. Mit Wasser und Alkohol mischt sie sich in allen Verhältnissen. Die Siedepunkte der wässerigen Lösungen der Ameisensäure steigen mit Zunahme des Wassers bis auf 107^0, wobei einem Molecüle Säure ein Molecül Wasser entspricht. Diese mit einem Molecüle Wasser verbundene Säure, $HCOOH + H_2O$, entsteht ohne Entwicklung von Wärme und wird auch bei Temperaturen von -15^0 noch nicht starr.

Die Ameisensäure wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht verändert, die Hydrate der Schwefelsäure zersetzen jedoch dieselbe schon bei gelindem Erwärmen in Wasser und Kohlenoxyd. Oxydationsmitteln gegenüber ist die Ameisensäure sehr unbeständig. Silber- und Quecksilberoxyd, Chromsäure, Kaliumpermanganat, ozonbildende Körper, auch Chlor zersetzen die Ameisensäure unter Bildung von Kohlensäure und Wasser, Chlor verwandelt sich hiebei in Chlorwasserstoff, $HCOOH + 2Cl = 2HCl + CO_2$. Mit überschüssigem Aetzkali erhitzt, entwickelt die Ameisensäure Wasserstoff unter Umwandlung in oxalsaures Kalium, $2HCOOK = H_2 + C_2O_4K_2$.

Salze.

Die Ameisensäure bildet mit Basen Salze, die alle in Wasser, zum Theile auch in Alkohol löslich sind, zumeist gut krystallisiren, in der Regel aus den kohlensauren Salzen durch Zerlegung mit wässeriger Ameisensäure dargestellt werden. Das Kalisalz ist zerfliesslich, das Blei- und Quecksilberoxydulsalz sind am schwersten in Wasser löslich, das Bleisalz fordert 30, das Quecksilbersalz 520 Theile Wasser.

Die Aether der Ameisensäure werden zumeist aus den ameisensauren Salzen durch Destillation mit den betreffenden Alkoholen und Schwefelsäure dargestellt.

Als einfachst zusammengesetzte Carbonsäure kann selbstverständlich die Ameisensäure in ihren Abkömmlingen nicht so mannigfaltige Verhältnisse hervortreten lassen, wie die höheren Glieder der Säuregruppe, deren Ausgangspunkt sie darstellt. Das Anhydrid der Ameisensäure und ebenso die entsprechenden Halogenverbindungen, Ameisensäurechlorid etc. scheinen nicht bestehen zu können. Auch der Aldehyd, welcher das Mittelglied zwischen Methylalkohol und Ameisensäure darstellt, der Formaldehyd (Methaldehyd) $HCOH$ ist nur sehr schwierig erhaltbar, er fällt mit dem theoretisch aus der Ameisensäure abzuleitenden Keton zusammen.

Reactionen. Der Nachweis der Ameisensäure in freiem und in gebundenem Zustande stützt sich auf die reducirende Wirkung, welche diese Säure auf Silber- und Quecksilberlösungen ausübt. Wird die wässerige Lösung der Ameisensäure oder die Lösung eines ameisensauren Salzes mit Quecksilberchloridlösung erwärmt, so entsteht eine Ausscheidung von weissem Quecksilberchlorür, nebstbei bilden sich Kohlensäure und Chlorwasserstoff. Kocht man gelbes Quecksilberoxyd mit ameisensauren Lösungen, so scheidet sich unter Graufärbung metallisches Quecksilber ab. Salpetersaures Silber erzeugt in Lösungen von freier Ameisensäure keinen Niederschlag, nach einiger Zeit jedoch erfolgt Ausscheidung von metallischem Silber. Concentrirtere Lösungen von ameisensaurem Alkali erzeugen mit Silbernitrat eine anfänglich weisse Fällung von ameisensaurem Silber, das jedoch schon in der Kälte alsbald reducirt wird. Als weiteres Erkennungsmittel kann auch das Verhalten der Ameisensäure und ihrer Salze zu concentrirter Schwefelsäure herangezogen werden: die beim Erwärmen eintretende Entwicklung von Kohlenoxyd, ohne dass Schwärzung eintritt, deutet auf die Anwesenheit derselben.

Volumetrische Bestimmung. Der Gehalt an Ameisensäure in wässerigen Lösungen lässt sich bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator mit Normalalkali genau ermitteln. Die bei der Titrirung verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter der Zehntelnormal-Alkalilösung, mit 0·0046 multiplicirt, ergibt die Menge Ameisensäure, welche in dem angewendeten Quantum der geprüften Säure enthalten ist.

Prüfung auf Reinheit. Bei der Prüfung der Säure auf ihre Reinheit ist darauf zu sehen, dass dieselbe farblos sei, weder einen brenzlichen noch widerlich scharfen Geruch besitze, dass etwa 1 Gramm der Säure mit gelbem Quecksilberoxyd im Ueberschusse 15 Minuten lang erwärmt, ein neutral reagirendes Filtrat liefere, das beim Verdampfen im Wasserbade keinen Salzrückstand lässt. Die mit der fünffachen Wassermenge verdünnte Säure soll weder durch Silber-, noch Baryumnitrat einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag erzeugen und nach dem Neutralisiren mit Ammoniak weder durch Chlorcalcium (Oxalsäure), noch durch Schwefelwasserstoff verändert werden.

Acidum hydrochloricum. Chlorwasserstoffsäure. HCl.
Acidum muriaticum. Salzsäure.

Die Chlorwasserstoffsäure findet theils in rohem Zustande (zur Bereitung des Aqua Chlori), vorwiegend aber als reine Säure, und zwar in concentrirtem wie in verdünntem Zustande, sowohl zu arzneilichen Zwecken, wie auch als Reagens, ausgedehnte Verwendung.

Rohe Salzsäure. Die rohe Salzsäure, Acidum hydrochloricum, Acid. muriaticum crudum, wird vorwiegend als Nebenproduct der Sodafabrication nach dem Leblanc'schen Verfahren gewonnen. Dieselbe stellt eine gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1·16—1·17 specifischem Gewichte dar, das einem Gehalte von 32—33 Procente Chlorwasserstoff entspricht. Sie ist stets mit schwefliger Säure, Schwefelsäure, Eisenchlorid, Thonerde, organischen Stoffen, zuweilen auch mit Chlor und Arsen verunreinigt. Durch den Spectralapparat lässt sich nicht selten die Anwesenheit von Thalium in der rohen Salzsäure erkennen. Die Menge schwefliger Säure erreicht in mancher Handelssäure bis 7 Procente.

Die reine Salzsäure wird entweder aus der rohen, von arseniger Säure freien, durch Rectification, oder aus Chlornatrium durch Zersetzung mit arsenfreier Schwefelsäure gewonnen.

Reinigung von Arsen mittelst $SnCl_2$; Um aus der rohen Salzsäure durch Rectification ein reines Präparat zu gewinnen, müssen aus derselben die flüchtigen Verunreinigungen, insbesondere das Arsen, entfernt sein. Von den verschiedenen Methoden, dies zu bewirken, eignen sich jene am besten, bei welchen das Arsen in elementarer Form abgeschieden wird. Dies geschieht dadurch, dass man die rohe, nicht unter das specifische Gewicht 1·12 verdünnte Säure entweder mit Zinnchlorür oder mit blanken Kupferstreifen,

die man zweckmässig mit Eisen in Berührung bringt, bei gelinder Wärme digerirt. Im ersteren Falle wird elementares Arsen als voluminöser, brauner Niederschlag abgeschieden, $As_2O_3 + 3\ SnCl_2 + 6\,HCl = As_2 + 3\,SnCl_4 + 3\,H_2O$. Spuren von Arsen machen sich nur durch eine Bräunung der Flüssigkeit bemerkbar. Nach vorstehender Zersetzungsgleichung erfordert 1 Gewichtstheil arseniger Säure 3·4 Gewichtstheile Zinnchlorür. Der Arsengehalt der rohen Salzsäure kann ein halbes Procent erreichen, es ist deshalb nöthig, 100 Gewichtstheilen roher Säure jedenfalls 3 Gewichtstheile Zinnchlorür zuzusetzen, um der völligen Ausscheidung des Arsen sicher zu sein.

Das Kupfer bildet aus Chlorarsen oder arseniger Säure bei gelindem Erwärmen Arsenkupfer Cu_5As_2, das sich auf dem Kupferstreifen absetzt, aber beim Erwärmen mit Ammoniak von demselben losgelöst werden kann. Das Arsenkupfer enthält 32 Procent Arsen. mittelst Kupfer.

Da die rohe Säure schon beim gelinden Erwärmen Chlorwasserstoffgas entwickelt und ein sehr ungleichförmiges Sieden verursacht, so ist es zweckmässig, dieselbe so mit Wasser zu verdünnen, dass das specifische Gewicht etwa auf 1·14 herabgemindert wird. Auch diese Säure hat noch keinen constanten Siedepunkt, aber sie entwickelt kein Chlorwasserstoffgas. Die Säure vom constanten Siedepunkt 110° besitzt das specifische Gewicht 1·104; bis zu diesem die rohe Säure mit Wasser zu verdünnen, geht nicht an, weil die Pharmacopoe das specifische Gewicht 1·12 fordert. Vermischt man dagegen 3 Gewichtstheile rohe, von Arsen befreite Säure mit 1 Gewichtstheil Wasser, und unterwirft man diese Mischung aus einer tubulirten, mit dem Liebig'schen Kühler verbundenen Retorte der Destillation, so erhält man, da die Destillation nicht bis zum Trockenwerden des Retorteninhaltes fortgesetzt werden darf, sondern um die schwerer flüchtigen Verunreinigungen (darunter auch das bei der Reinigung von Arsen gebildete Zinnchlorid) zurückzuhalten, unterbrochen werden muss, wenn etwa 5 Sechstheile des Gemisches destillirt sind, immer noch eine Säure von etwas höherem specifischen Gewichte, als die Pharmacopoe vorschreibt. Darstellung der reinen Säure aus der rohen;

Bei der Destillation der rohen Salzsäure bedarf die Kühlung einer besonderen Aufmerksamkeit. Es muss Kühlwasser fort und fort zufliessen, damit durch ungleiche Erhitzung des Destillirrohres durch die condensirten Wasserdämpfe das Springen desselben verhindert werde. Destillirt man stärkere Säure, so reicht die Kühlung im Destillirapparate nicht aus, sie muss sich auch auf die etwas Wasser haltende Vorlage erstrecken. Dabei ist, um bei der Ungleichförmigkeit der Dampfbildung ein Zurücksaugen des Inhaltes der Vorlage zu verhindern, in den Tubus der Retorte eine Sicherheitsröhre einzusetzen (vgl. pag. 39).

Bei der Darstellung der reinen Salzsäure aus Chlornatrium und Schwefelsäure kommen zunächst die Gewichtsverhältnisse in Betracht, welche in Reaction treten. Die zweibasische Natur der Schwefelsäure bedingt, dass die Gegenwirkung zwischen ihr und dem Chlornatrium in zweierlei Art stattfinden kann, indem die Reaction nach einem der beiden Schemen stattfindet, $2\,NaCl + H_2SO_4 = HCl + Na_2SO_4$ oder $NaCl + H_2SO_4 = HCl + NaHSO_4$. Im ersteren Falle wird neutrales, im letzteren saures Natriumsulfat gebildet, neben 2, beziehungsweise 1 Molecüle Chlorwasserstoff. Bei Anwendung von 2 Molecülen NaCl und 1 Molecüle H_2SO_4 verläuft jedoch der Process in zwei Phasen, indem anfänglich es nur zur Bildung von saurem Natriumsulfat kommt und dann die Einwirkung des sauren Sulfates auf das noch unzersetzte zweite Molecül NaCl eintritt, wenn die Temperatur bis zum vollständigen Schmelzen des Gemisches gesteigert wird. $NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$. Die theoretischen Gewichtsmengen für Chlornatrium und Schwefelsäure ergeben sich demnach zu 58·4 NaCl und 49 H_2SO_4, wenn der Process nach dem ersten Schema durchgeführt wird und zu 58·4 NaCl und 98 H_2SO_4, wenn derselbe nach dem zweiten Schema verläuft, oder in runder Zahl ausgedrückt 6 : 5 und 3 : 5. Bei der fabriksmässigen Darstellung der Salzsäure arbeitet man in eisernen Retorten, in welchen es ohne Schwierigkeit möglich ist, die Zersetzung des Chlornatriums mit dem aus NaCl mit H_2SO_4.

Minimum von Schwefelsäure zu bewerkstelligen. Bei der Darstellung im Kleinen jedoch, wobei Glasgeräthe in Anwendung kommen, ist das Verhältniss 3 : 5 das vortheilhaftere.

Zur Gewinnung reiner Säure ist es jedoch unerlässlich, arsenfreie Schwefelsäure in Anwendung zu bringen und zweckmässig, die Schwefelsäure mit Wasser bis zum specifischen Gewichte 1·60 zu verdünnen (für die englische Schwefelsäure ist ein Drittheil Wasser zu nehmen), weil bei dieser Verdünnung das Eintragen der Schwefelsäure auf das im Kolben befindliche, zerkleinerte Steinsalz, ohne übermässiges Aufschäumen hervorzurufen, geschehen kann, auch die Destillation ohne erhebliches Schäumen vor sich geht.

Als geeignetsten Apparat wählt man einen Kolben oder eine tubulirte, mit dem Halse nach aufwärts gerichtete Retorte, die mit dem zerkleinerten Steinsalze oder mit scharf getrocknetem Kochsalze (6 Gewichtstheilen) kaum bis zur Hälfte beschickt wird und in einem Sandbade sich befindet. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Pfropfe verschlossen, durch die eine Bohrung geht eine Woulff'sche Trichterröhre, die zugleich als Sicherheitsröhre dient, die andere Bohrung nimmt eine doppelt gebogene Gasentbindungsröhre auf, die in eine als Waschflasche dienende Vorlage mündet. Bei Benützung einer Retorte wird die Trichterröhre in den Tubus der Retorte luftdicht eingepasst, und der Hals derselben mit dem Gasentbindungsrohre, das in das Wasser der Waschflasche taucht, ebenso verbunden. Durch ein zweites rechtwinklicht gebogenes Rohr steht die Waschflasche mit der eigentlichen Vorlage in Verbindung, in welcher das Chlorwasserstoffgas zur Absorption gebracht wird. Die Wassermenge, welche die Vorlage enthalten muss, richtet sich nach dem Concentrationsgrade der darzustellenden Säure. Für eine Säure von 1·12 specifischen Gewichtes sind auf je 3 Gewichtstheile Chlornatrium 4 Gewichtstheile destillirten Wassers in die Vorlage zu bringen. Das specifische Gewicht der hiebei resultirenden Säure ist etwas höher als 1·12. Durch Zusatz von Wasser wird das geforderte specifische Gewicht hergestellt. Das Gasleitungsrohr soll nicht mehr als etwa 1 Centimeter tief in das Wasser der Vorlage tauchen, es muss daher letztere in dem Masse, als sich die Flüssigkeit vermehrt, niederer gestellt werden.

Nach dem Eintragen der Schwefelsäure (11 Gewichtstheile englischer Schwefelsäure, die mit 2·5 Gewichtstheilen Wasser verdünnt ist) in das Destillationsgefäss ist die Gasentwicklung durch allmäliges Erwärmen zu fördern. Die Operation wird bis zum vollkommenen Schmelzen des Gefässinhaltes fortgesetzt und ist zu unterbrechen, wenn nicht mehr Chlorwasserstoffgas, sondern condensirbare, wässerige Salzsäure in die Vorlage übertritt. Zur Schonung des Destillirgefässes wird nach beendeter Operation, bevor noch der Inhalt erstarrt, etwas heisses Wasser zugegossen. Die Vorlage muss während der ganzen Operation durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt erhalten werden, weil die Absorption der Chlorwasserstoffsäure unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht.

Die zwischen dem Destillationsgefässe und der Vorlage eingeschaltete Waschflasche hat vorzüglich den Zweck, etwa während der Destillation mitgerissene Salztheilchen und Schwefelsäure zurückzuhalten, das in der Schwefelsäure enthaltene Selen fällt wohl schon bei der Verdünnung der Schwefelsäure mit Wasser heraus und kann durch Decantiren, zweckmässiger durch Filtriren der verdünnten Säure über Asbest entfernt werden. Bei Anwendung concentrirter Schwefelsäure wird das Selen als Selenchlorür verflüchtigt und ertheilt dem Wasser der Vorlage eine braungelbe, in Folge der alsbald eintretenden Zersetzung aber in selenige Säure und elementares Selen, eine röthliche Färbung. Die Verunreinigung der Schwefelsäure mit salpetriger Säure veranlasst, mit Chlorwasserstoff in Berührung, die Umwandlung in Stickoxyd und Chlor. Diese Umwandlungsproducte sind in den ersten Antheilen des Destillates enthalten, es ist daher zweckmässig, als Anfangsvorlage nur ein Kölbchen zu verwenden und das erste Destillat so lange für sich zu sammeln, als dasselbe nicht mehr entfärbend auf Indigolösung wirkt, dann erst das eigentliche Absorptionsgefäss vorzulegen.

Die theoretische Ausbeute berechnet sich für 10 Gewichtstheile Na Cl auf 6·2 Gewichtstheile H Cl (für 6 Gewichtstheile Na Cl also auf 3·72 Gewichtstheile). Demnach würden aus 10 Gewichtstheilen Chlornatrium 25·99 Gewichtstheile Salzsäure von dem in der Pharmacopoe geforderten Säuregehalte (23·85 Procent) theoretisch erhalten werden. In der Wirklichkeit lässt sich jedoch diese Ausbeute nicht erreichen. Immerhin lässt sich jedoch bei gut geleiteter Operation für je 1 Gewichtstheil Na Cl eine Ausbeute von etwa 2·4 Gewichtstheilen Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·12 erreichen. Ausbeute.

Das Chlorwasserstoffgas wird vom Wasser unter starker Erhitzung und so rasch absorbirt, dass ein damit gefülltes Gefäss, mit der Mündung unter Wasser gebracht, sich damit ebenso rasch füllt, als ob es luftleer wäre. Das gluckende Geräusch, welches beim Austritte des Chlorwasserstoffgases aus der Entwicklungsröhre in das Wasser der Vorlage sich wahrnehmbar macht, ist gleichfalls durch die rasche Absorption verursacht; man sieht auch, wenn die Luft aus dem Apparate entwichen und das Wasser noch nicht mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, keine Gasblase durch die Flüssigkeit entweichen. Bei 0^0 lösen sich 503, bei 15^0 aber 450 Volumen Chlorwasserstoffgas in 1 Volumen Wasser. Ungeachtet dieser grossen Anziehung zwischen Wasser und Chlorwasserstoff, besteht doch kein constantes Verhältniss zwischen beiden bei wechselndem Drucke und verschiedener Temperatur. Erwärmt man eine concentrirte Säure, so gibt sie Chlorwasserstoff ab und wird schwächer; dagegen gibt eine stark wässerige Säure Wasser ab und wird stärker; in beiden Fällen erhält man schliesslich eine Säure, die unter gewöhnlichem Luftdrucke bei 110^0 siedet, 20·24 Procent H Cl enthält und das specifische Gewicht 1·104 zeigt. Man hielt diese Säure für eine constante chemische Verbindung, die aus $HCl + 8\,H_2O$ bestehe. Indess zeigt sich, dass auch diese Säure sich nur innerhalb enger Grenzen der Temperatur und des Druckes constant bleibt; wie der Druck, unter welchem das Sieden erfolgt, sich ändert, wechselt auch der Chlorwasserstoffgehalt der Säure. Verhalten des HCl zu Wasser.

Das specifische Gewicht der wässerigen Chlorwasserstoffsäure steigt mit dem Gehalte an Chlorwasserstoff in ebenso einfachem als regelmässigem Verhältnisse; es wächst für je 2 Procente (vollkommen genau für 2·02 Procent) Chlorwasserstoff das specifische Gewicht bei 15^0 in der zweiten Decimale um Eins. Die 2procentige Säure hat das specifische Gewicht 1·010, die 4procentige dagegen 1·02, die 6procentige 1·03 u. s. w. Man kann daher den Procentgehalt einer Salzsäure aus ihrem specifischen Gewichte sehr leicht berechnen, indem man die Decimalen des specifischen Gewichtes mit 2 (genauer mit 2·02) multiplicirt. Das Product gibt die Procente an.

Die officinelle Salzsäure stellt eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit dar, die in ammoniakfreier Luft nicht raucht, beim Erwärmen aber Chlorwasserstoffgas entwickelt und sich, ohne den geringsten Rückstand zu lassen, vollständig verflüchtigt. Auf viele Metalle wirkt sie lösend, und zwar kräftiger als das trockene Chlorwasserstoffgas; sie bildet unter Wasserstoffentwicklung und, wenn sie auf Oxyde wirkt, unter Wasserbildung Chlormetalle. Die Hyperoxyde der schweren Metalle, Mangan- und Bleisuperoxyd, entwickeln Chlorgas; dasselbe findet statt, wenn die Salzsäure mit Auflösungen sauerstoffreicher Salze, übermangansaurem Kalium etc., zusammentrifft; die Sauerstoffsäuren des Chlor werden fast augenblicklich zersetzt. Eigenschaften.

Die verdünnte Chlorwasserstoffsäure soll nach Vorschrift der Pharmacopoe aus der concentrirten dargestellt werden, das specifische Gewicht 1·062 und demnach 12·4 Procente Chlorwasserstoffgas besitzen. Der Gehalt der concentrirten, wie der verdünnten Säure ist mittelst der acidimetrischen Lösung zu ermitteln. Zu dem Zwecke sind 5 Cubikcentimeter der ersteren und 10 Cubikcentimeter der letzteren mit Wasser auf 100 Cubikcentimeter zu verdünnen und sollen 10 Cubikcentimeter dieser verdünnten Lösungen 36·6, beziehungsweise 36·1 Cubikcentimeter der Zehntelnormal-Natriumlösung zur Neutralisation erfordern. Volumetrische Gehaltsbestimmung.

Die Verdünnung der Probesäuren wird am zweckmässigsten im 100 Cubikcentimeterkölbchen vorgenommen, in das man zunächst 5, beziehungsweise 10 Cubikcentimeter der zu prüfenden Säure, genau abgemessen, einträgt und dann durch allmäligen Zusatz von Wasser bis zur Marke, unter vorsichtigem Schütteln die gleichförmige Mischung herstellt. 5 Cubikcentimeter der concentrirten Säure entsprechen dem absoluten Gewichte von ($5 \times 1 \cdot 12$) $5 \cdot 60$ Grammen und 10 Cubikcentimeter der officinellen verdünnten Säure ($10 \times 1 \cdot 062$) $10 \cdot 62$ Grammen. Da jedes Cubikcentimeter der zehntelnormalen Natronlösung $0 \cdot 00365$ Gramme HCl anzeigt, so müssen in den 10 Cubikcentimetern der aus 5 Cubikcentimetern der concentrirten officinellen Salzsäure auf 100 Cubikcentimeter verdünnten Flüssigkeit $0 \cdot 13359$ Gramme HCl, und ebenso in den 10 Cubikcentimetern der aus 10 Cubikcentimetern der verdünnten officinellen Säure auf 100 Cubikcentimeter gebrachten Lösung $0 \cdot 13176$ Gramme HCl enthalten sein, damit im ersteren Falle $36 \cdot 6$, im zweiten Falle $36 \cdot 1$ Cubikcentimeter der zehntelnormalen, acidimetrischen Lösung genau neutralisirt werden. Trifft die Probe zu, so enthalten $5 \cdot 600$ Gramme (= 5 Cubikcentimeter) der concentrirten Salzsäure $1 \cdot 33590$ Gramme HCl, somit $100 : x = 23 \cdot 85$ und $10 \cdot 620$ Gramme (= 10 Cubikcentimeter) der verdünnten Säure $1 \cdot 31765$ Gramme HCl somit $100 : x = 12 \cdot 4$ Procente.

Die Probe nimmt man in einem Kölbchen oder im Becherglase vor. Als Indicator kann mit gleicher Genauigkeit Lackmuslösung oder Phenolphtaleïn verwendet werden, vorausgesetzt, dass die zu untersuchende Säure nicht durch freies Chlor verunreinigt ist, welches entfärbend auf die Lackmuslösung wirken würde.

Wäre bei der acidimetrischen Probe der Procentgehalt der Säure zu hoch befunden worden, oder liegt überhaupt die Aufgabe vor, eine concentrirtere Säure auf einen geringeren Concentrationsgrad zu bringen, so geht man behufs Ermittlung der nöthigen Wassermenge in gleicher Weise vor, wie beim Artikel Acidum aceticum, pag. 243, angegeben wurde.

Prüfung der officinellen Säure.

Die Prüfung der officinellen Chlorwasserstoffsäuren auf ihre Reinheit (vergl. Band III, pag. 9) ist durch folgende Reactionen vorzunehmen. Etwa 1 Cubikcentimeter der Säure muss auf dem Platinschälchen im Wasserbade verdunsten, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Die im Verhältnisse von 1 : 5 mit Wasser verdünnte Säure darf auf Zusatz einiger Tropfen salpetersaurer Baryumlösung selbst nach längerer Zeit weder eine Trübung, viel weniger eine Fällung (durch schwefelsaures Baryum verursacht) hervorrufen. Würde in der völlig klar gebliebenen oder von einer entstandenen Fällung abfiltrirten Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Chlorwasser eine Trübung auftreten, so wäre damit die Anwesenheit von schwefliger Säure dargethan. Eine bestätigende Probe zum Nachweise der schwefligen Säure kann noch derart vorgenommen werden, dass man die mit der dreifachen Menge Wasser verdünnte Salzäure in einer Proberöhre mit einigen Körnchen Zink in Berührung bringt; der entwickelte Wasserstoff reducirt die schweflige Säure zu Schwefelwasserstoff $SO_2 + 6H = H_2S + 2H_2O$, der ein mit Bleilösung befeuchtetes Papier, womit die Oeffnung der Proberöhre bedeckt wird, schwärzt.

Etwa 5 Centimeter der Säure vermischt man zum Nachweise von Arsen oder anderen Metallen mit dem doppelten Volum frisch bereiteten Schwefelwasserstoffwassers. Es soll die vor dem Zutritt der Luft geschützte Mischung vollkommen klar und farblos bleiben. Stellt sich sogleich oder nach einiger Zeit eine milchige Trübung ein, so weist diese auf die Anwesenheit von Verbindungen, die auf den Schwefelwasserstoff zersetzend wirken. Von derartigen Substanzen können in der Salzsäure vorkommen: Eisenchlorid, schweflige Säure, freies Chlor, Arsensäure. Freies Chlor und Eisenchlorid ertheilen der Säure eine gelbliche Färbung, die jedoch nach Zusatz von Schwefelwasserstoff in Folge der Bildung von Chlorwasserstoff und Reduction zu Eisenchlorür verschwindet. Freies Chlor und schweflige Säure können neben einander in der Salzsäure nicht vorkommen, indem sie

sich in HCl und H_2SO_4 umsetzen ($2\,Cl + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,H_2Cl + H_2SO_4$). Um das Chlor in der Salzsäure nachzuweisen, wird eine besondere Probe der letzteren mit etwas jodkaliumhältiger Stärkelösung vermischt. Das hiebei freigemachte Jod färbt den Stärkekleister blau. Die Anwesenheit des Eisens gibt sich in der mit Schwefelwasserstoff versetzten Probe nach dem Uebersättigen mit Ammoniak zu erkennen, indem Spuren von Eisen eine grüne Färbung, erheblichere Mengen einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen erzeugen.

Zur Entdeckung der geringsten Spuren von Eisenchlorid versetzt man die fünffach verdünnte Salzsäure mit Schwefelcyankaliumlösung, die eintretende rothe Färbung deutet die Anwesenheit von Eisenoxydverbindungen an. Je intensiver die Färbung, desto erheblicher ist der Eisengehalt. Ist jedoch das Eisen als Chlorür oder als Oxydulsalz vorhanden, so tritt die Rothfärbung nicht auf, es müsste zuvor durch Zusatz von etwas Chlorwasser die Umwandlung in Chlorid bewirkt werden.

Nachweis von Arsen.

Erzeugte Schwefelwasserstoffwasser in der Salzsäure sofort oder nach einiger Zeit einen Niederschlag, so ist damit die Anwesenheit von aus sauren Lösungen fällbaren Metallen nachgewiesen, ein brauner oder schwarzer Niederschlag deutet auf die Gegenwart von Zinnchlorür, Blei, Kupfer, ein gelber auf Arsen. Die Pharmacopoe beschränkt den Nachweis von Arsen auf die Schwefelwasserstoffprobe. Um so umsichtiger muss dieselbe ausgeführt werden. Zu dem Ende werden etwa 10 Cubikcentimeter der Säure mit der fünffachen Menge reinem und frisch gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser in einem Kölbchen vermischt und dieses lose verschlossen mindestens 6 Stunden gelinde erwärmt. Der etwa entstandene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit kohlensaurem Ammonium digerirt, die erhaltene ammoniakale Lösung mit arsenfreier Säure angesäuert. Ein hiebei auftretender gelber Niederschlag stellt die Anwesenheit von Arsen ausser Zweifel. War durch Schwefelwasserstoff ein rein eigelber Niederschlag entstanden, so ist dessen Lösung in kohlensaurem oder Aetzammoniak nicht erforderlich; immerhin muss derselbe jedoch einer Controlprobe in der beim Artikel Acidum arsenicosum, pag. 266, angegebenen Weise unterworfen werden. Dagegen darf die Behandlung des nach Zusatz von Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlages mit Ammoniak nicht unterbleiben, mag derselbe eine dem ausgeschiedenen Schwefel ähnliche, weisse oder eine dunkle Färbung zeigen, weil in dem einen, wie im anderen Falle diesem Niederschlage Schwefelarsen beigemengt sein kann. Nebenbei sei bemerkt, dass die directe Prüfung einer arsenhältigen Salzsäure im Marsh'schen Apparate ganz verlässliche Resultate gäbe.

In der rohen Salzsäure können auch Salpetersäure oder niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffes vorkommen. Solche Säure wirkt wohl auf Indigcarminlösung, jedoch nicht wie freies Chlor auf Lackmus bleichend, wenn sie damit erwärmt wird. Selenhältige Salzsäure ist röthlich gelb gefärbt, es wird bei der Behandlung der Säure mit Zinnchlorür oder Kupferfolie zugleich mit dem Arsen abgeschieden.

Reactionen auf HCl.

Als Identitätsreactionen auf Chlorwasserstoffsäure ist vor Allem das Verhalten derselben zu Superoxyden des Mangans oder Bleies geeignet. Erwärmt man etwas Mennige mit Salzsäure, so verschwindet die rothe Farbe, indem sich weisses Chlorblei bildet, zugleich Chlor frei wird, das sich an der grünlichgelben Färbung des Gases, sowie an dem Geruch und durch die blaue Färbung des Jodkaliumstärkepapiers sofort erkennen lässt.

Sehr verdünnte Lösungen von Chlorwasserstoffsäure eignen sich zu diesem Nachweise nicht, sie erzeugen aber auf Zusatz salpetersaurer Silberlösung einen weissen käsigen Niederschlag oder, wenn nur Spuren Salzsäure vorhanden sind, eine milchige Trübung, die auch auf Zusatz von Salpetersäure nicht verschwindet. Der käsige Niederschlag löst sich in Ammoniak und auch in Lösungen von kohlensaurem Ammonium auf, wird aber aus diesen Lösungen durch Salpetersäurezusatz sofort wieder erzeugt. Durch die Auflösbarkeit in kohlensaurem Ammonium unterscheidet

sich dieser Niederschlag vom Brom- und Jodsilber, welche beide in diesem Lösungsmittel ungelöst bleiben (vergl. pag. 115).

Als Fällungsmittel für Salzsäure und Chlormetalle können auch die Lösungen von Quecksilberoxydul und Thalliumoxydulsalzen und, wenn concentrirte Lösungen vorliegen, auch lösliche Bleiverbindungen benützt werden; indess sind die Bedingungen, unter welchen diese Fällungsmittel reagiren, viel enger begrenzt, so dass sie an Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit der Silberreaction nachstehen. Die Sauerstoffverbindungen des Chlors, sowie organische chlorhältige Verbindungen werden durch salpetersaure Silberlösung nicht sofort angezeigt, es sei denn, sie hätten bereits eine Zersetzung erlitten.

Gewichtsanalytische Bestimmung des H Cl.

Das salpetersaure Silber kann auch zur quantitativen Bestimmung des Chlors, sowohl auf gewichtsanalytischem als auf volumetrischem Wege benützt werden.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung wird die stark verdünnte und kalte salzsaure oder die wässerige Lösung der Chlormetalle mit Salpetersäure angesäuert, sodann mit einem Ueberschusse von salpetersaurer Silberlösung versetzt und stark angerührt. Ist alles Chlor gefällt, was man an dem rascheren Absetzen des Niederschlages und dem Klarwerden der Flüssigkeit leicht erkennt, so wird die Flüssigkeit bis zum Sieden erwärmt, damit der Niederschlag sich dichter zusammenballt und die eingeschlossene Flüssigkeit frei wird. Hat sich der Niederschlag abgesetzt, so wird zunächst die überstehende Flüssigkeit abfiltrirt, der Niederschlag im Becherglase ausgewaschen, schliesslich auf das Filter gebracht, darauf mit heissem Wasser vollständig ausgesüsst und, wenn das Waschwasser durch zugesetzte Tropfen Salzsäure nicht mehr getrübt wird, Filter sammt Niederschlag vor dem Lichte geschützt getrocknet. Das trockene Chlorsilber bringt man in einen gewogenen Porzellantiegel, das Filter mit dem daran haftenden Chlorsilber wird zusammengerollt und verbrannt, der Aschenrückstand mit Salpetersalzsäure befeuchtet, zum Chlorsilber in den Tiegel gebracht, den man bis eben zum Schmelzen des Chlorsilbers erhitzt. Man lässt unter Schwefelsäure erkalten und wiegt. Nach Entfernung des Chlorsilbers aus dem Tiegel, das durch Begiessen mit Salzsäure unter Zusatz einiger Körnchen Zink leicht bewirkt werden kann, wird der gereinigte und trockene Tiegel zurückgewogen und darnach das Gewicht des Chlorsilbers ermittelt. Die Berechnung des Chlors, beziehungsweise der Salzsäure ergibt sich nach dem Ansatze: Ag Cl (143.03) : Cl (35.37) oder zu H Cl (36.37) = M : X, wo M die Menge des erhaltenen Chlorsilbers bedeutet.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Salzsäure oder des Chlors in Chlormetallen ist zu vermeiden, die mit Salpetersäure versetzte Flüssigkeit zu erwärmen, bevor die nöthige Menge Silberlösung zugesetzt wurde, da sich kleine Mengen von Salzsäure mit den Wasserdämpfen verflüchtigen können. Eine ähnliche Vorsicht ist zu beobachten, wenn Chlormetalle, die in Wasser schwer oder unlöslich sind, durch Salpetersäure in Lösung gebracht werden. Substanzen, die in Wasser und Salpetersäure unlöslich sind (Calomel, Chlorblei), müssen zuvor entweder durch Kochen mit chlorfreier, kohlensaurer Natriumlösung oder durch Schmelzen mit der dreifachen Menge wasserfreien, kohlensauren Natriums aufgeschlossen werden. Bei Anwesenheit von Zinnchlorür, Quecksilberchlorid, Antimonchlorid, müssen vor Fällung des Chlors mit Silber, die Metalle entfernt werden, was durch Schwefelwasserstoff zu bewirken ist. Das vom Schwefelniederschlag getrennte Filtrat muss von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit werden, was durch längeres Einleiten von Kohlensäure geschieht.

Die letzten Spuren sind durch Zusatz einiger Tropfen schwefelsaurer Kupferlösung zu beseitigen.

Volumetrische Bestimmung.

Die Bestimmung auf volumetrischem Wege ist nur zulässig, wenn die zu untersuchende Substanz eine wässerige neutrale Lösung gibt oder in eine solche verwandelt werden kann; es muss also eine saure Flüssigkeit vorerst durch Neutralisation mit Ammoniak, oder eine alkalische durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure zur

Vornahme der Probe geeignet gemacht werden. Bei Anwesenheit von Säuren, die durch Silberlösung in neutralen Flüssigkeiten gefällt werden, ist die volumetrische Bestimmung nicht ausführbar und da neutrales, chromsaures Kalium als Indicator dient, so dürfen die Probeflüssigkeiten auch keine Baryumsalze, keine Erd- oder schweren Metallsalze enthalten, die gleichfalls durch Chromsäure gefällt werden, indem dadurch das Zustandekommen der Endreaction gestört wird.

Ueber die Herstellung der titrirten Silberlösung und die Ausführung der Bestimmung vergl. pag. 146 und Band III, pag. 231.

Acidum hydrocyanicum. Cyanwasserstoffsäure HCN. Moleculargewicht 27. **Acidum borussicum, Acidum zooticum. Blausäure** (H Cy).

Die Blausäure ist als solche nur mehr wenig in arzneilicher Verwendung, und geben nur mehr wenige neuere Pharmacopoeen Bereitungsvorschriften für dieselbe. Zumeist enthalten die officinellen Präparate 2 Procente Blausäure vorwiegend in alkoholischer Lösung. Dagegen finden die blausäurehältigen Wässer, insbesondere das Bittermandelwasser, allerorts häufige medicinische Anwendung.

Als Materiale zur Blausäurebereitung dienen die Cyanmetalle; zur Herstellung **Darstellung** wasserfreier Säure benützt man insbesondere das Cyanquecksilber, wohl auch Cyanblei, das durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Für die Darstellung wasserhältiger Blausäure wird vorzüglich das gelbe Blutlaugensalz benützt, welches man mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Gewöhnlich mischt man in einer Retorte, die mit dem Halse nach aufwärts gerichtet und mit einem Kühler verbunden wird, 10 Gewichtstheile grob gepulvertes Blutlaugensalz mit einem kalten Gemenge von 14 Theilen Wasser und 7 Theilen Schwefelsäure und erwärmt gelinde. Die entwickelten Dämpfe werden durch Kühlung mit Eiswasser condensirt in einer kalt erhaltenen Vorlage gesammelt. Der Zersetzungsprocess, welcher hiebei vorgeht, lässt sich in seinem Endresultate nach dem Schema darstellen: $2\,Fe\,Cy_6\,K_4 + 3\,H_2\,SO_4 = 6\,H\,Cy + 3\,K_2\,SO_4 + Fe_2\,Cy_6\,K_2$. Hieraus ist zu ersehen, dass bei dieser Darstellung nur die Hälfte des im Blutlaugensalze enthaltenen Cyans als Blausäure gewonnen wird.

Bei Darstellung der officinellen Blausäure werden 2 Theile zerriebenes gelbes Blutlaugensalz mit einem Gemische aus 6 Theilen Wasser, 12 Theilen Alkohol von 90 % und 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure aus dem Wasserbade der Destillation unterworfen, und diese unterbrochen, sobald 12 bis 13 Theile destillirt sind. Die so gewonnene Säure ist mit soviel Alkohol zu verdünnen, als erforderlich ist, um eine Blausäure von 2 Procent zu erhalten. Der Haltbarkeit wegen setzt man der in vollgefüllten, dicht verschlossenen Gefässen bewahrten Säure eine Spur verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure zu.

Um Blausäure ex tempore zu bereiten gibt die nordamerikanische Pharma- **ex tempore.** copoe eine Vorschrift. Man übergiesst 6·5 Theile fein geriebenes, reines Cyankalium in einer Flasche mit 132 Theilen Spiritus von 0·80—0·90 specifischen Gewichts, setzt 15 Theile feinst gepulverte Weinsäure zu, schüttelt nach sorgfältigem Verschlusse tüchtig durch und giesst nach einiger Zeit die klare Flüssigkeit ab, welche der Berechnung nach 2 Procent HCy enthalten soll. Der factische Gehalt hängt jedoch von der Beschaffenheit des Cyankaliums ab, das in absolut reinem Zustande schwer zu beschaffen ist. Der Vorschlag, statt Cyankalium mit Weinsäure, Cyansilber mit Salzsäure zu zersetzen, bietet keine wesentlichen Vortheile, weil die Umsetzung nicht sofort vollständig eintritt und die frei gewordene Blausäure durch die vorhandene Salzsäure gleichfalls zersetzt werden kann.

Die reine, wasserfreie Blausäure ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssig- **Eigenschaften.** keit, von Nitrobenzol ähnlichem, betäubendem Geruche, mit dem ein eigenthümliches Gefühl von Kratzen im Schlunde verbunden ist, sie siedet schon bei 26·5°, erstarrt bei —15° zu farblosen, federförmigen Krystallen, ebenso bei raschem Verdunsten,

indem sie dabei soviel Wärme bindet, dass der noch nicht verdunstete Theil erstarrt. Sie löst sich in Wasser, Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse. Die wasserfreie Säure, sowie concentrirtere wässerige Lösungen sind leicht entzündlich und brennen mit schön violetter Flamme. Am Lichte, aber auch, nur langsamer im Dunkeln, zersetzen sie sich unter Abscheidung eines braunen Körpers und Bildung von Ammoniak; dabei entsteht neben anderen Körpern auch Ameisensäure. Verlangsamt wird diese Zersetzung durch sehr geringe Mengen Mineralsäuren, die anderseits in concentrirtem Zustande, ebenso wie Alkalien die Blausäure, unter Aufnahme von Wasser in Ammoniak und Ameisensäure verwandeln, $HCN + 2H_2O = NH_3 + HCOOH$. Umgekehrt entsteht unter Einwirkung der Wärme aus ameisensaurem Ammonium unter Wasserabscheidung Blausäure, $NH_4OCOH = 2H_2O + CNH$. Man bezeichnet daher auch den Cyanwasserstoff als Nitril der Ameisensäure.

Cyanmetalle. Die Blausäure reagirt auf Lackmus schwach sauer, ist höchst giftig, fungirt als einbasische Säure und bildet, ähnlich wie die Wasserstoffverbindungen der Halogene mit den Metalloxyden, unter Ausscheidung von Wasser Cyanmetalle. Mit den Oxyden des Eisens setzt sich der Cyanwasserstoff leicht zu einer eigenthümlich constituirten Verbindung — Berlinerblau — um, woher sie auch den Namen Blausäure erhalten hat. Von den Cyanmetallen sind nur die Cyanide der Alkali- und der alkalischen Erdmetalle, sowie das Cyanquecksilber in Wasser löslich. Die Lösungen der ersteren reagiren stark alkalisch und entwickeln, da sie schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt werden, den Geruch nach Blausäure. Die Cyanide der übrigen Metalle sind in Wasser schwer oder unlöslich, luftbeständig und bilden mit den Alkalicyaniden in Wasser lösliche Doppelcyanide, die sich jedoch gegen Säuren je nach der Natur der in denselben enthaltenen Metalle verschieden verhalten. Die eine Gruppe der Doppelcyanide wird durch Salz- oder Schwefelsäure unter Entwicklung von Blausäure aus dem Alkalicyanid und Abscheidung des Metallcyanides zersetzt, z. B. das Kalium-, Zink-, Silber-, Kupfer-, Nickelcyanid: bei der anderen Gruppe dagegen wird unter ganz gleichen Umständen keine Blausäure frei, sondern nur das Alkali von der zugesetzten Säure gebunden, wogegen die Blausäure mit dem Metallcyanür in Verbindung tritt und eine Metallcyanwasserstoffverbindung von stark saurem Charakter bildet. Dies ist insbesondere bei den Doppelcyaniden des Eisens, Mangans, Kobalts, Platins der Fall. Aus $FeCy_2 + (KCy)_4$ und $4HCl$ entsteht $FeCy_2(HCy)_4 + 4KCl$.

Reactionen. Zum Nachweis von Blausäure und zur Erkennung der in Wasser löslichen Cyanide dienen folgende Reactionen:

1. Versetzt man eine blausäurehältige Flüssigkeit mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction, hierauf mit einer Lösung von Eisenvitriol und kocht, so entsteht Ferrocyankalium neben Ausscheidung von zur Bildung dieses Doppelcyanids nicht verbrauchtem Eisenhydroxydul. Setzt man alsdann noch einige Tropfen Eisenchloridlösung zu und säuert man die Flüssigkeit mit Salzsäure an, so erscheint ein tiefblauer Niederschlag von Berlinerblau, oder, wenn nur sehr geringe Mengen von Blausäure vorhanden waren, eine grünliche Färbung der Flüssigkeit, aus welcher sich jedoch alsbald blaue Flocken von Berlinerblau abscheiden.

2. Wird zur mit Alkali neutralisirten blausäurehältigen Flüssigkeit etwas gelbes Schwefelammonium gesetzt und dann im Wasserbade die Flüssigkeit verdampft, bis sie farblos geworden ist, sodann der Rückstand wieder in Wasser aufgenommen, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und dann mit Eisenchlorid versetzt, so tritt in Folge von gebildetem Schwefelcyankalium eine tief rothe Färbung auf.

3. Als empfindliches Reagens auf Blausäure kann auch die Pikrinsäure (vergl. pag. 300) benützt werden, die beim Erwärmen einer mit Kalilauge alkalisch gemachten Blausäurelösung isopurpursaures Kalium bildet, das beim Erkalten mit intensivrother Färbung gelöst wird.

4. Ueberschichtet man wässerige verdünnte Blausäure mit einem Gemische gleicher Theile frisch bereiteter Guajacharzlösung (1 : 100) und Kupfervitriollösung (1 : 400), so stellt sich an der Berührungsstelle beider Flüssigkeits-

schichten blaue Färbung ein. Häufiger führt man die Probe derart aus, dass man einen Streifen weissen Filterpapieres in die Guajacharzlösung taucht, sodann trocknet und, nachdem er mit der Kupferlösung befeuchtet wurde, in den Hals eines Kölbchens, das mit der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit beschickt ist, frei aufhängt, das Kölbchen aber verschlossen an einem mässig warmen Orte stehen lässt. Ist Blausäure vorhanden, so stellt sich mindestens innerhalb einiger Stunden die blaue Färbung des Papieres ein. Diese Reaction kann indess nicht als ausschliessend charakteristische gelten, weil unter dem Einflusse Ozon bildender Substanzen diese Färbung gleichfalls hervorgerufen wird. Liegt sehr verdünnte Blausäure vor, so benetzt man das Guajacpapier mit der Probeflüssigkeit.

5. Eine Reaction auf geringe Mengen Blausäure beruht auf der Einwirkung von salpetrigsaurem Alkali auf Cyankalium in Gegenwart eines Eisenoxydsalzes, wobei sich eine Nitroprussidverbindung bildet, die dann beim Zufügen von etwas Schwefelammonium, eine violettblaue Färbung erzeugt. Man versetzt die blausäurehältige, neutrale Flüssigkeit mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetrigsaurem Kalium, dann mit 2—4 Tropfen Eisenchlorid und so viel verdünnter Schwefelsäure, dass die gelbbraune Färbung des entstandenen basischen Eisensalzes eben in eine hellgelbe übergegangen ist. Man erhitzt nun bis zum Kochen, kühlt ab, setzt zur Fällung des überschüssigen Eisens einige Tropfen Ammoniak zu, filtrirt und prüft das Filtrat mit 1—2 Tropfen stark verdünntem Schwefelammonium. War Blausäure vorhanden, so nimmt die Lösung sofort eine schön violette, alsbald verblassende, Färbung an.

Bei im Wasser unlöslichen Cyanverbindungen kann der Nachweis von Blausäure erst vorgenommen werden, nachdem man dieselben mit trockenem, kohlensaurem Alkali zusammengeschmolzen und solcher Art das Cyan an die Alkalien gebunden hat.

Soll bei Gegenwart von Ferro- und Ferridcyankalium der Nachweis von giftigen, löslichen Cyaniden geliefert werden, so kann man die Eigenschaft dieser Doppelcyanide benützen, dass sie, in einem Strome von Kohlensäure oder bei Gegenwart von doppeltkohlensaurem Natrium mit Wasser der Destillation unterworfen, keine Blausäure abgeben, wogegen Cyankalium schon bei mässiger Wärme durch die Kohlensäure zersetzt wird und die gesammte Blausäure abgibt.

Nur von Cyanquecksilber lässt sich auf diese Art die Blausäure nicht trennen.

In Betreff der quantitativen Bestimmung der Blausäure, wird auf den Artikel Aqua Amygdalarum amararum, pag. 158, verwiesen.

Qualitative Bestimmung in toxicologischen Fällen.

Liegen in toxicologischen oder forensischen Fällen auf Blausäure oder Cyanide zu prüfende Untersuchungsobjecte vor, so erkennt man häufig schon an dem Geruche die Anwesenheit von Blausäure, da jedoch bei geringen Mengen von Blausäure derselbe weniger hervortritt oder täuschen kann, so stellt man zunächst eine Vorprobe derart an, dass man, wie oben angegeben, eine kleinere Menge des Objectes zunächst in ein Kölbchen bringt, mit Weinsäure ansäuert und dann mit Guajacpapier prüft, ob eine Blaufärbung eintritt. Macht sich keine Färbung bemerkbar, so ist die Abwesenheit von freier Blausäure und Alkalicyaniden erwiesen, es könnten jedoch noch Quecksilbercyanid oder Doppelcyanide vorhanden sein. Ueber die Anwesenheit der Doppelcyanide des Eisens erhält man Auskunft, indem man das Filtrat des wässerigen, schwach angesäuerten Auszugs des Untersuchungsobjectes zunächst mit Eisenoxydlösung versetzt, das abgeschiedene Berlinerblau auf einem Filter sammelt und die abgelaufene Flüssigkeit der Destillation unterwirft. Ist durch Eisenlösungen in der angesäuerten Flüssigkeit keine Fällung entstanden, so ist zum weiteren Nachweise von Blausäure oder von durch Säuren zersetzbaren, einfachen Metallcyaniden, das zerkleinerte und mit Wasser verdünnte Untersuchungsobject mit Weinsäure oder verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) — wenn Quecksilbercyanid zu vermuthen ist — der Destillation zu unterwerfen. Die Hauptmenge der Blausäure ist schon im ersten Antheile des Destillates enthalten, welches man daher zweckmässig fractionirt sammelt

und mit den vorerwähnten Reagentien auf Blausäure prüft. Da allerdings nur Spuren von Schwefelcyanverbindungen normale Bestandtheile des menschlichen Organismus sind, die Schwefelcyanwasserstoffsäure aber bei Destillation saurer Lösungen mit den Wasserdämpfen, wenngleich nur im luftverdünnten Raume, verflüchtigt wird, so darf der Nachweis von Blausäure nur dann als erbracht gelten, wenn nicht blos dieselbe durch die Rhodanreaction, sondern auch durch die anderen Reagentien nachgewiesen wurde. Soll der Blausäuregehalt eines Untersuchungsobjectes quantitativ bestimmt werden, so sind abgewogene Mengen desselben der Destillation zu unterziehen; das gesammelte Destillat muss, um mitverflüchtigte Salzsäure zu binden, über Borax rectificirt werden. In dem hiebei gewonnenen Destillate wird mit salpetersaurem Silber entweder gewichtsanalytisch oder auf volumetrischem Wege die Blausäuremenge ermittelt.

Prüfung auf die Reinheit. Als Kriterien für die Reinheit der Blausäure haben zu gelten: die völlig farblose, wasserhelle Beschaffenheit der nur schwach sauer reagirenden Flüssigkeit, die weder durch Schwefelwasserstoff getrübt, noch durch einige Tropfen Bleilösung braun gefärbt oder gefällt werden darf, die vollständige Verdampfbarkeit einer Probe in der Wärme des Wasserbades. Eine von Chlor und Schwefelsäure freie Lösung von Borax muss, mit einer Probe der Blausäure verdunstet, einen Trockenrückstand geben, der, in Wasser gelöst und mit Salpetersäure angesäuert, weder durch Silbernitrat noch mit Baryumnitrat mehr als eine allmälig auftretende Trübung hervorrufen darf. Spuren dieser beiden Säuren können nicht beanständet werden, weil man sie der Conservirung der Säure wegen zusetzt. Ameisensäure in kleiner Menge deutet darauf, dass bereits eine Zersetzung der Blausäure eingetreten ist. Sie wird durch Quecksilberchloridlösung nachgewiesen (vergl. pag. 320).

Die Blausäure muss sorgfältig vor dem Lichte geschützt aufbewahrt werden. Dabei ist auch darauf Bedacht zu nehmen, dass dieselbe nicht mit ammoniakhältiger Luft in öftere Berührung komme, weil die Zersetzung der Blausäure durch Ammoniak ausserordentlich begünstigt wird.

Acidum lacticum. Milchsäure. $H_3CCH(OH)COOH$ Moleculargewicht 90. α-Oxypropionsäure, inactive Aethylidenmilchsäure. Gährungsmilchsäure.

Die Milchsäure gehört zu jener Gruppe organischer Verbindungen, die man mit dem Namen Alkoholsäuren bezeichnet, weil sie in Folge des gleichzeitigen Vorhandenseins von Carboxylgruppen $COOH$ und von Hydroxylgruppen HO, sowohl den Charakter von Säuren, als auch von Alkoholen zeigen. Die Gruppe von Alkoholsäuren, als deren Repräsentant die Milchsäure angesehen werden kann, leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ab, in welchen je 1 Wasserstoffatom durch Hydroxyl und durch Carboxyl vertreten ist. Da sich die empirischen Formeln dieser Säurereihe von den correspondirenden Fettsäuren nur durch 1 Sauerstoffatom unterscheiden, das sie in Folge des Ersatzes eines Wasserstoffatoms durch OH mehr enthalten, so bezeichnet man sie auch als Oxyfettsäuren (Hydroxyfettsäuren). Da die Alkoholhydroxylgruppe eine verschiedene Stellung im Kohlenstoffkerne einnimmt, so treten auch bei diesen Säuren Isomerien auf, die man durch die vorgesetzten griechischen Buchstaben α, β, γ etc. unterscheidet. Von der Milchsäure insbesondere sind zwei structurisomere Modificationen bekannt, von welchen die Gruppe CH_3CH das Aethyliden, die andere Gruppe CH_2CH_2 Aethylen enthält. Von der Aethylidenmilchsäure ist eine nur physikalisch isomere Modification, die sogenannte Para- oder Fleischmilchsäure, zu unterscheiden, welche optisch activ ist, da sie den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkt. Auch bei der Aethylenmilchsäure unterscheidet man zwei Modificationen, die eine findet sich neben der activen Aethylidenmilchsäure in der Fleischflüssigkeit, die andere wurde bisher nur künstlich dargestellt und als Hydracrylsäure bezeichnet. Von mehreren Seiten wird die Aethylenmilchsäure mit der Hydracrylsäure als identisch angesehen.

In arzneilicher Verwendung steht nur die α-Oxypropionsäure, die sogenannte Gährungsmilchsäure.

Ob die Gährungsmilchsäure in lebenden Pflanzen vorkommt, ist zweifelhaft, sehr häufig tritt sie bei der Gährung und Fäulniss verschiedener vegetabilischer Stoffe auf, so in der Lohbrühe, im Sauerkraut, in eingemachten Früchten, im Opium, in vielen Pflanzenextracten, in saurem Kleister, verdorbenen geistigen Getränken. In geringen Mengen ist sie auch im Speichel, Gehirn, Nervenmark, im pathologischen Magensaft gefunden worden.

Entstehungsweisen.

Auf künstlichem Wege wird die Milchsäure aus verschiedenen organischen Verbindungen, durch Oxydations- oder Reductions-, auch durch Spaltungsprocesse und auf dem Wege der Synthese durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Acetaldehyd gewonnen. Aus Traubenzucker geht auch ohne Einfluss eines Ferments Milchsäure hervor, wenn derselbe mit Natronlauge vom specifischen Gewichte 1·34 auf etwa 96⁰ erhitzt wird.

Darstellung.

Die Gewinnung der Milchsäure geschieht fast ausschliesslich auf dem Wege der Gährung aus Zucker. Bei ihrer Darstellung ist vor Allem zu berücksichtigen, dass die Bildung der Milchsäure am glattesten vor sich geht, wenn die Gährung bei Temperaturen zwischen 30—45⁰ verläuft und die gebildete Milchsäure in dem Masse entfernt wird, als sie entsteht. Man setzt daher der Mischung, in welcher die milchsaure Gährung vor sich gehen soll, von vorneherein kohlensaure Basen oder auch Metalloxyde, selbst Metalle zu, welche, wie z. B. Eisen, schon bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Säuren, Wasserstoff entwickeln und Salze bilden. Auch ist für die Einhaltung der für die milchsaure Gährung günstigsten Temperatur zu sorgen, weil unter derselben mehr Alkohol, Essigsäure, Propionsäure, über derselben aber Buttersäure entsteht.

Da der Trauben- und Invertzucker glatt auch im Sinne der Gleichung zwei Molecüle Milchsäure geben kann, $C_6 H_{12} O_6 = 2 C_3 H_6 O_3$, so wäre die Wirkung des Fermentes als einfache Spaltung im angedeuteten Sinne aufzufassen. Es treten jedoch bei der milchsauren Gährung stets auch Nebenproducte auf, und selbst wenn dieselbe mit dem reingezüchteten Milchsäureferment, Bacillus acidi lactici, eingeleitet wird, bemerkt man die Entwicklung von Kohlensäure, so dass die Spaltung kaum so glatt, wie vorstehend, verlaufen dürfte. Bemerkt man neben der Entwicklung von Kohlensäure auch die von Wasserstoff, so ist damit angedeutet, dass an Stelle von Milchsäure, Buttersäure tritt. Als Ferment wird fauler Käse vorzugsweise benützt, man empfiehlt auch kleberreiches Mehl, Bierhefe u. s. w.

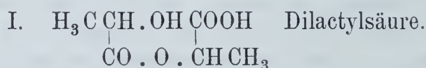
Zur Darstellung der Milchsäure verwendet man etwa 3 Kilogramme Rohrzucker, der unter Zugabe von 15 Grammen Weinsäure in 17 Litern heissen Wassers gelöst wird; die Lösung bleibt behufs Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker, einige Tage stehen, sodann setzt man 100 Gramme zerriebenen faulen Käse (oder faules Fleisch) und 1200 Gramme Zinkoxyd zu, welche in 4 Liter saurer Milch fein vertheilt sind; unter jeweiligem Umrühren bleibt die Masse bei 30—45⁰ stehen. Die milchsaure Gährung ist zu Ende, wenn die Anfangs dünnflüssige Masse sich in einen steifen Brei von milchsaurem Zink, dem etwas Mannit beigemengt ist, verwandelt hat, was innerhalb 8—14 Tagen erfolgt, währenddem ist auch der süsse Geschmack vollkommen verschwunden. Sodann wird die Masse, wie sie ist, aufgekocht, die Lösung durch einen Spitzbeutel colirt, dann heiss filtrirt und eingedampft. Das anschiessende Zinksalz, das aus sauer reagirender Lösung leichter als aus neutraler krystallisirt, wird durch Umkrystallisiren gereinigt, sodann in Wasser (1 : 10) gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird wieder im Wasserbade bis zum dünnen Syrup verdampft, aus dem beim Erkalten Mannit nebst etwas noch beigemengtem milchsaurem Zink auskrystallisirt. Man trennt diese Krystalle durch Ausschütteln mit Aether, in welchem die Milchsäure gelöst wird. Von der ätherischen Lösung destillirt man den Aether ab, der Rückstand wird im Wasserbade verdunstet, bis er das specifische Gewicht 1·21—1·22 besitzt.

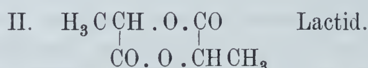
Ohne Anwendung eines Fermentes wird Milchsäure vortheilhaft auch dargestellt, wenn 500 Gramme Rohrzucker, 250 Gramme Wasser, 10 Cubikcentimeter Schwefelsäure (aus 3 Theilen H_2SO_4 und 4 Theilen H_2O hergestellt) 3 Stunden lang auf 50° erhitzt, dann nach dem Erkalten mit 400 Cubikcentimeter Natronlauge (aus gleichen Theilen $NaOH$ und H_2O bereitet) portionweise zu 50 Cubikcentimeter vermischt werden. Die Mischung wird auf 60—70° so lange erwärmt, bis durch die Fehling'sche Probe kein Zucker mehr nachzuweisen ist. Der abgekühlten Flüssigkeit ist die zur Neutralisation des Natrons eben erforderliche Menge Schwefelsäure von obiger Verdünnung zuzusetzen, dann durch Abkühlung, Schütteln und Einwerfen einiger Glaubersalzkrystalle die krystallinische Ausscheidung des Natriumsulfates, die schliesslich durch Alkoholzusatz bewirkt wird, zu fördern. Das Filtrat wird mit Zinkcarbonat versetzt, und aus diesem, wie oben angegeben, die Milchsäure abgeschieden.

Eigenschaften und chemisches Verhalten.

Reines Milchsäurehydrat ist bisher nicht dargestellt, weil bei starker Concentration seiner wässerigen Lösung immer ein Theil derselben unter Wasseraustritt in ein Anhydrid übergeht. In möglichst concentrirtem Zustande ist die Milchsäure eine syrupdicke, farb- und geruchlose Flüssigkeit von 1·2485 specifischem Gewicht, welche durch starke Kälte (bis —24°) nicht zum Erstarren zu bringen ist. Die Handelsmilchsäure hat meist das specifische Gewicht 1·21—1·22, und darnach hat die Pharmacopoe den Concentrationsgrad normirt. Die Säure von dem vorgeschriebenen specifischen Gewichte enthält etwa 75 Procent Milchsäure. Die Milchsäure schmeckt rein sauer, ein bitterer Beigeschmack ist durch den Gehalt von Anhydrid verursacht. In Wasser und Alkohol löst sie sich in allen Verhältnissen, weniger in Aether, nicht gelöst wird sie von Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther.

Die Milchsäure lässt sich ohne Zersetzung nicht destilliren, wiewohl sich mit den Wasserdämpfen nicht unbeträchtliche Mengen verflüchtigen. Erhitzt man die Milchsäure auf 130°, so gibt sie Wasser ab, im Rückstande bleibt eine amorphe Masse von gelblicher Farbe und bitterem Geschmacke, die sich in Wasser kaum löst und bei weiterem Erhitzen unter abermaliger Abgabe von Wasser in eine in Blättchen sublimirbare Masse verwandelt wird. Die erst erhaltene Verbindung wird als Dimilchsäure, die zweite als Lactid bezeichnet, auch wohl als erstes und zweites Esteranhydrid. Die Dimilchsäure ist aus 2 Molecülen Milchsäure derart entstanden, dass die Carboxylgruppe des einen Molecüls mit dem Alkoholhydroxyl des zweiten Molecüls Wasser bildet, und die beiden Reactionsreste durch die frei gewordenen Affinitäten eines Kohlenstoffatoms einerseits und eines Sauerstoffatoms anderseits, wieder zusammengehalten werden.





Bei der Lactidbildung werden beide Alkoholhydroxyle der zwei Milchsäuregruppen zur Wasserbildung herangezogen, so dass die Carboxylgruppen nur mehr mit den Kohlenwasserstoffresten verknüpft bleiben, $H_3CCH<^{O}_{CO}\,^{CO}_{O}>CH(CH_3)$. Mit Wasser längere Zeit in Berührung, gehen diese Verbindungen wieder in Milchsäure, beim Behandeln mit Alkali sofort in milchsaure Salze über.

Concentrirte Schwefelsäure mischt sich in der Kälte mit Milchsäure ohne Zersetzung, beim Erwärmen jedoch tritt unter Schwärzung Zersetzung ein. Bei mässiger Concentration der Schwefelsäure erfolgt bei 120—130° eine Spaltung in Essigsäurealdehyd und Ameisensäure. Beim Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure bildet sich Brompropionsäure, Jodwasserstoff verwandelt die Milchsäure in Propionsäure. In beiden Fällen wird das Alkoholhydroxyl ausgeschieden und im ersteren

Falle durch Brom, im zweiten Falle durch Wasserstoff ersetzt. Durch ein Gemisch von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure, findet die Substituirung des Wasserstoffs im Hydroxyl durch NO_2 statt und es entsteht Nitromilchsäure, $H_3CCH(OH)COOH + HONO_2 = H_2O + H_3CCHO(NO_2)COOH$.

Durch die Einwirkung oxydirender Agentien zerfällt die Milchsäure zunächst in Essigsäure, Aldehyd und Ameisensäure, beide werden weiters in Essigsäure, beziehungsweise Kohlensäure und Wasser verwandelt. Beim Vermischen der Milchsäure mit einer Lösung von Kaliumpermanganat macht sich insbesondere der Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar, wenn das Permanganat nicht im Ueberschusse zugesetzt wird. Milchsaurer Kalk wird durch dieses Reagens in brenztraubensaures Calcium überführt. Halogensubstitutionsproducte werden bei directer Einwirkung von Chlor oder Brom auf Milchsäure nicht gebildet; die genannten Halogene wirken auf wässerige Milchsäure wie Oxydationsmittel.

Salze.

Die Salze der Milchsäure sind sämmtlich in Wasser löslich, manche so leicht, dass sie nur schwer zum Krystallisiren gebracht werden; in Alkohol sind dieselben schwerer, in Aether nahezu unlöslich. Sie können, ohne Zersetzung zu erleiden, auf 150—170°, einige, wie das Zinksalz, bis 210° erhitzt werden.

Erkennungsmittel.

Die Milchsäure zeichnet sich durch keine charakteristischen Reactionen aus, weshalb zum Nachweise kleiner Mengen derselben man an die charakteristischen Formen gewiesen ist, welche das Calcium- und Zinksalz unter dem Mikroskope zeigen. Das Calciumsalz bildet aus feinen, concentrisch strahligen Nadeln zusammengesetzte Warzen, die unter dem Mikroskope als gerade rhombische Säulen erscheinen; das Zinksalz bildet krystallinische Krusten oder feine, spiessige Krystalle von monoklinometrischem Habitus.

Von anderen Säuren unterscheidet sich die Milchsäure durch ihre syrupartige Form, volle Geruchlosigkeit, leichte Löslichkeit in Wasser, Alkohol und auch in Aether, durch ihr Verhalten zu übermangansaurem Kalium, welches von der Pharmacopoe als Identitätsprobe benützt wird (vergl. Bd. III, pag. 10), und ihre Nichtfällbarkeit durch Bleiacetat, Kalkwasser, Chlorcalcium und durch Eisenchloridlösung. Nur durch Bleiessig, unter Zusatz von alkoholischem Ammoniak, wird ein basisches Salz gefällt, das nach Palm die constante Zusammensetzung $3 PbO\ 2 C_3H_6O_3$ besitzt (?).

Prüfung auf die Reinheit.

Die Prüfung auf die Reinheit der Milchsäure (vergl. Bd. III, pag. 10) hat zunächst die physikalischen Eigenschaften und ihren äusseren Habitus zu berücksichtigen. Sie muss die syrupartige Consistenz und das vorgeschriebene specifische Gewicht besitzen, farblos, wasserhell, geruchlos sein, darf selbst beim Erwärmen keinen stechend sauren Geruch nach Ameisensäure, Essigsäure etc., auch nicht nach Buttersäure entwickeln, sich nicht blos in Wasser und Alkohol, sondern auch in Aether vollständig und klar lösen. Die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Probe mit concentrirter Schwefelsäure bedarf besonderer Umsicht, um nicht zu Fehlschlüssen Anlass zu geben. Zunächst muss die Proberöhre, in der gleiche Volumen Milchsäure und Schwefelsäure gemischt werden, sorgfältigst gereinigt und trocken sein, man spüle dieselbe zuvor mit concentrirter Schwefelsäure aus. Die Ueberschichtung der Schwefelsäure mit der Milchsäure muss in der Kälte vorgenommen werden, denn schon bei einer Temperatur von 40° stellt sich auch in der reinen Säure Bräunung und Gasentwicklung ein. Hält also die Milchsäure erheblichere Wassermengen, so findet schon dadurch Wärmeentwicklung statt, die hinreichen kann, die Bräunung zu bewirken. Zum Nachweise von Zucker prüfe man die Milchsäure nach der Neutralisation mit Kalilauge, mit der Fehling'schen Kupferlösung, welche beim Kochen rothes Kupferoxydul abscheiden würde. Mannit würde sich bei der Aetherprobe als ungelöster Rückstand zu erkennen geben. Glycerin entdeckt man in der Milchsäure nach dem Eindampfen einer mit überschüssigem Zink versetzten Probe. Wird der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, so geht etwa vorhandenes Glycerin in Lösung und wird nach dem Verdunsten des Alkohols sich an dem süssen Geschmack des Rückstandes verrathen.

Die quantitative Bestimmung der Milchsäure kann bei Anwendung von Phenolphtalëin als Indicator mit Zehntelnormalalkali genau vorgenommen werden.

Die optisch active Aethylidenmilchsäure, Paramilchsäure, auch Fleischmilchsäure genannt, findet sich insbesondere in der Fleischflüssigkeit, besitzt die gleiche Constitution wie die Gährungsmilchsäure, indem sie sich bei allen Umwandlungen ganz wie letztere verhält, und unterscheidet sich nur dadurch, dass ihre wässerige Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, in ihren Salzen aber nach links ablenkt und dass insbesondere die Calcium- und Zinksalze einen abweichenden Krystallwassergehalt und verschiedene Löslichkeit besitzen.

Acidum nitricum. Salpetersäure. $HONO_2$, Mischungsgewicht 63. Acidum nitricum concentratum. Acidum nitricum dilutum. Acidum nitrico nitrosum.

Nach Vorschrift der Pharmacopoe ist die Salpetersäure in concentrirtem Zustande mit dem specifischen Gewichte 1·30, in verdünnter Form mit dem specifischen Gewichte 1·129 und als rothe, rauchende Säure vorräthig zu halten. Das specifische Gewicht der letzteren kann zwischen 1·45—1·50 schwanken. Der Gehalt an Salpetersäure, wie er für die concentrirte und für die verdünnte Säure von den anderen Pharmacopoeen verlangt wird, bewegt sich innerhalb weiter Grenzen, bei ersterer soll der Procentgehalt der officinellen Säure nach der Forderung der Pharm. Helv. 21·66, nach der Pharm. Brit. 70 Procent an HNO_3 betragen, während der Gehalt der verdünnten Säure zwischen 10 Procent (Pharm. Hung.) und 21·4 Procent (Austr.) schwankt. An das Acidum nitrico nitrosum stellt man so geringe Ansprüche durch Normirung des specifischen Gewichtes auf 1·45—1·50, dass eine Untersalpetersäure hältige Salpetersäure als rothe, rauchende Säure gelten darf, während unter der vorstehenden Bezeichnung doch nur eine gesättigte Lösung von Untersalpetersäure in concentrirter Salpetersäure und sehr wenig Wasser verstanden wird.

Entstehungsweisen. Salpetersäure findet sich, an Alkali oder an alkalische Erden gebunden, weit verbreitet in der Natur. Sie entsteht, wenn Sauerstoff und Stickstoff im feuchten Zustande der Einwirkung elektrischer Funken unterworfen werden, ferner beim Verbrennen des Wasserstoffs in atmosphärischer Luft, beim Verbrennen von Ammoniak in einer Sauerstoffatmosphäre, und wenn Ammoniaksalze bei Gegenwart von Chromsäure oder Hyperoxyden und Schwefelsäure destillirt werden. Schüttelt man Ammoniakflüssigkeit mit Kupferpulver bei Luftzutritt, so lässt sich gleichfalls Salpetersäurebildung nachweisen. Stickstoffhältige organische Substanzen veranlassen bei Gegenwart von Basen die Bildung salpetersaurer Salze; derselben geht die Bildung von Nitriten in der Regel voraus. Bei jeder Verbrennung, bei jeder Oxydation, welche sich in der Luft vollzieht, wird salpetrigsaures Ammonium gebildet.

Gewonnen wird die Salpetersäure aus den salpetersauren Salzen, insbesondere aus den in der Natur in grosser Menge vorkommenden salpetersauren Alkalien.

Darstellung. Fabriksmässig wird die Salpetersäure aus dem sogenannten Chilisalpeter (salpetersaures Natrium) dargestellt, der indess mit Kochsalz, Jodnatrium und anderen Salzen verunreinigt ist und daher kein reines Präparat liefert. Man zersetzt den Natronsalpeter mit Schwefelsäure in eigenen Apparaten, welche auch die Condensation der bei der Destillation entwickelten Dämpfe vermitteln und die gesonderte Ansammlung der rothen, rauchenden und der mehr wässerigen Säure ermöglichen. Durch zweckmässige Construction der Apparate lassen sich bis 95 Procent der theoretischen Ausbeute an Oxydationsstufen des Stickstoffs gewinnen.

Die rohe Salpetersäure des Handels, das sogenannte Scheidewasser, Aqua fortis, ist eine mehr oder minder gelblich gefärbte, stark saure Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht 1·35—1·42 ist. Sie enthält stets Untersalpetersäure, welche die gelbe Färbung der Flüssigkeit verursacht, Chlor, Schwefelsäure, Jodsäure, Eisenoxyd, bisweilen auch schwefelsaures Natrium.

Aus der Säure des Handels stellt man durch Rectification die reine Salpetersäure dar, wenn man nicht vorzieht, dieselbe directe aus reinem Kalisalpeter durch Zersetzung mit Schwefelsäure zu gewinnen.

Bei Darstellung der Salpetersäure aus Kalisalpeter leitet man, je nachdem rothe, rauchende Salpetersäure oder Salpetersäurehydrat gewonnen werden will, die Reaction derart ein, dass im ersteren Falle auf 2 Molecüle Salpeter 1 Molecül Schwefelsäurehydrat einwirkt, während im zweiten Falle gleiche Molecüle verwendet werden. Der Zersetzungsprocess geht anfänglich nach dem Schema vor sich: $KONO_2 + H_2SO_4 = HONO_2 + KHSO_4$.

Bei Anwendung von 2 Molecülen $KONO_2$ setzt sich, wenn die Hitze gesteigert wird, damit das saure Kaliumsulfat in Gegenwirkung; es entsteht aus $KONO_2 + KHSO_4$ abermals $HONO_2 + K_2SO_4$. Die Temperatur jedoch, bei der diese Phase der Reaction eintritt, ist so hoch, dass die frei gewordene Salpetersäure nicht mehr bestehen kann. Es entstehen aus 4 $HONO_2$ 2 Molecüle Wasser, 2 Molecüle Stickstoffperoxyd (2 N_2O_4) und 1 Molecül Sauerstoff (O O). Das Stickstoffperoxyd mengt sich dem anfänglich abdestillirten Salpetersäurehydrat bei und liefert die rothbraun gefärbte Säure.

Das Moleculargewicht des Kalisalpeters, in runder Zahl ausgedrückt, ist 101, das der Schwefelsäure 98. Die theoretischen Gewichtsverhältnisse stellen sich demnach für die Gewinnung des Salpetersäurehydrats derart, dass man, weil die Schwefelsäure nicht reines Hydrat ist, gleiche Gewichtsmengen Salpeter- und Schwefelsäure für die Gewinnung des Salpetersäurehydrats, dagegen für die Darstellung der rothen Säure die halbe Gewichtsmenge Schwefelsäure verwendet.

Die Destillation wird in Glasretorten aus dem Sandbade vorgenommen. Zur Bereitung des Salpetersäurehydrates verwendet man sorgfältig gereinigte, tubulirte Retorten. In diese werden 13 Theile grob gepulverter, möglichst chlorfreier Salpeter eingetragen, dann 15 Theile concentrirte Schwefelsäure durch den Tubus der Retorte zugesetzt. Man lässt die Mischung längere Zeit stehen, damit eine vollkommen gleichförmige Durchtränkung des Salpeters erfolgt. Der Hals der Retorte wird entweder unmittelbar oder, wenn er zu kurz ist, durch Einfügung eines gut anschliessenden Vorstosses mit der Vorlage in Verbindung gebracht; er soll bis in den Bauch derselben reichen. Kitte müssen vermieden werden. Ein dichter Verschluss der Retorte mit der Vorlage ist nicht herzustellen, vielmehr zu sorgen, dass sich kein Druck im Apparate einstellen kann, die Dämpfe ungehinderten Abzug finden. Dagegen ist eine gute Kühlung der Vorlage nöthig und darf, wenn nicht ganz concentrirte Säure darzustellen ist, zur vollständigen Absorption der Dämpfe etwas Wasser in die Vorlage gebracht werden.

Die Destillation ist bei mässiger Feuerung einzuleiten. Der grössere Theil der Säure geht bei 130° über. Erst im Verlaufe der Destillation ist das Feuer zu verstärken, bis der Retorteninhalt ruhig schmilzt, was bei 190° ungefähr erfolgt. Bei dieser gesteigerten Temperatur erleidet indess die Salpetersäure eine theilweise Zersetzung, es füllt sich der Apparat mit rothbraunem oder gelbem Dampfe. Die bei Beginn der Destillation gleichfalls auftretenden Dämpfe von Untersalpetersäure werden theils durch die Gegenwirkung von Salpetersäure und Salzsäure bedingt, wenn der angewandte Salpeter nicht ganz chlorfrei war, theils aber sind sie ebenfalls durch ungleichförmige Erhitzung der Masse verursacht, die um so eher eintritt, wenn das salpetersaure Salz nicht gleichförmig mit der zugesetzten Schwefelsäure in Berührung gebracht wurde. Die ersten Antheile des Destillates sind in besonderen Vorlagen aufzusammeln, weil sie chlorhältig sind. Man hat daher dieselben mit etwa der fünffachen Menge Wasser zu verdünnen und mit salpetersaurer Silberlösung zu prüfen. Erst wenn sich selbst einige Minuten nach Zusatz der Silberlösung keine Opalisirung bemerkbar macht, ist die weiter abdestillirende Säure in einer besonderen Vorlage zu sammeln. Die Destillation ist beendet, wenn die Salzmasse in der Retorte ruhig wie Oel fliesst und keine Blasen von salpetrigsauren Dämpfen entwickelt werden.

Bei vorsichtig geleiteter Destillation wird die Säure in so reinem Zustande erhalten, dass sie den Anforderungen der Pharmacopoe, die eine spurenweise Verunreinigung mit Chlor und Schwefelsäure zulässt, genügt.

Gewinnung chlorfreier Säure.

Für analytische Zwecke jedoch wird eine von Chlor absolut freie Salpetersäure gefordert. Man erhält eine solche absolut chlorfrei, wie Stass, der bei seiner Atomgewichtsbestimmung eine absolute Reinheit aller Reagentien anstrebte, angibt, durch wiederholte Rectification der concentrirtesten käuflichen Säure, wobei die erst abdestillirenden Antheile zu entfernen sind. Wasserhältigere Salpetersäuren sind viel schwieriger chlorfrei herzustellen, als die concentrirteren, deren specifisches Gewicht über 1·42 hinausgeht, welche beim Erwärmen zugleich mit den Dämpfen der Untersalpetersäure auch das Chlor entwickeln. Mit salpetersaurem Silber lässt sich der Chlorgehalt nur aus Salpetersäuren vollständig ausfällen, deren specifisches Gewicht unter 1·24 fällt. Das ausgeschiedene Chlorsilber muss jedoch von der Säure vollständig getrennt werden, bevor man letztere der Destillation unterwirft. Aus concentrirteren Salpetersäuren lässt sich durch Chlorsilber, weil es von heisser Salpetersäure zersetzt wird, das Chlor nicht vollständig trennen.

Statt Kalisalpeter wendet man zur Darstellung reiner Salpetersäure auch durch Umkrystallisiren gereinigten Natronsalpeter an. Die Verhältnissmengen von Salz und Säure sind 8 : 10; die theoretischen Verhältnisse wären 85 Natronsalpeter und 98 Schwefelsäurehydrat. Das salpetersaure Natrium zeigt jedoch bei der Destillation mit Schwefelsäure ein abweichendes Verhalten. Es findet starkes Schäumen statt, weil das gebildete saure schwefelsaure Natrium Krystallwasser bindet, das es der Salpetersäure entzieht und erst wieder bei höherer Temperatur entlässt. Um dieses Schäumen und damit auch die Zersetzung von Salpetersäure zu hindern, vermischt man die Schwefelsäure von vorneherein mit der zur Bildung von Krystallwasser nöthigen Wassermenge, die etwa ein Viertel vom Gewichte der Salpetersäure beträgt.

Darstellung der reinen Säure durch Rectification

Die Darstellung der reinen Säure aus der käuflichen — aus dem sogenannten doppelten Scheidewasser — gibt recht befriedigende Ergebnisse, wenn die Rectification mit Umsicht geleitet wird und man eine Salpetersäure hiezu verwendet, deren specifisches Gewicht nicht unter 1·40 liegt. Es muss berücksichtigt werden, dass die Salpetersäure sich in Betreff ihres Siedepunktes ähnlich wie die Salzsäure verhält. Die concentrirteste Salpetersäure fängt bei 86° zu sieden an, dabei färbt sich die Säure dunkelgelb, indem ein Theil in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser zerfällt. Sind ungefähr drei Viertel der Säure überdestillirt, so wird der Rückstand wieder farblos, aber er enthält dann nur mehr bei 95 Procent Säure. Fährt man mit der Destillation fort, so steigt der Siedepunkt fortwährend, es destillirt eine stärkere Säure über und der Rückstand wird immer schwächer, bis er endlich 60 Procent Säure enthält, die dann bei 760 Millimeter Barometerstand und 120·5° unzersetzt übergeht und bei 15·5° das specifische Gewicht 1·414 hat. Eine Säure von demselben Gehalte wird erhalten, wenn man eine verdünnte Salpetersäure abdestillirt. Die rückständige Säure wird immer stärker, bis sie endlich die vorerwähnte Zusammensetzung hat und das specifische Gewicht 1·41 zeigt. Leitet man trockene Luft durch Salpetersäure, so geht je nach der Concentration oder der Temperatur eine verdünntere oder concentrirtere Säure über, bis zuletzt ein Rückstand erhalten wird, der sich unzersetzt verflüchtigt. Er enthält, wenn der Versuch bei 100° angestellt wird, 66·2 Procent, bei 60° 64·5 Procent und bei 15° 64 Procent Salpetersäurehydrat.

Demnach lässt sich ohne weitere Erörterung einsehen, dass für die Rectification der rohen Salpetersäure die günstigsten Verhältnisse gegeben sind, wenn von vorneherein eine Handelssäure dazu verwendet wird, deren specifisches Gewicht dem der Säure mit constantem Siedepunkte unter den gewöhnlichen Barometerstand am nächsten kommt. Dabei erreicht man auch weitere Vortheile. Mit Salzsäure verunreinigte wässerige Salpetersäuren geben ihren Chlorgehalt nicht bei Beginn der Destillation, sondern im Verlaufe derselben bis zu dem Punkte ab, wo die Säure das specifische Gewicht 1·41 erreicht hat. Verwendet man Salpetersäure dieser Concentration, so

erhält man beträchtlich grössere Ausbeuten an reiner Säure, weil das Chlor in dem erst übergehenden Antheile vollständig enthalten ist.

Bei Ausführung der Rectification ist die Retorte nicht viel mehr als über die Hälfte mit der Säure zu beschicken, dieselbe mittelst eines Vorstosses mit der Vorlage zu verbinden, letztere gut zu kühlen und die Destillation, da sie ohnehin bei 120° bis 125° vor sich geht, bei gelindem Feuer auszuführen. Der vielseitig empfohlene Zusatz von Salpeter behufs Bindung der in der Rohsäure enthaltenen Schwefelsäure darf füglich wegbleiben, da er nur ein stossendes Sieden befördert, wodurch Theile des Retorteninhaltes leichter in die Vorlage fortgerissen werden, als dies beim gleichförmigen gelinden Sieden der Fall ist. Die ersten Antheile des Destillates sind so lange in besonderen Vorlagen zu sammeln, als noch Silberlösungen in der fünffach verdünnten Probe wenn auch noch so schwache Chlorreactionen geben. Die Rectification ist zu unterbrechen, sobald nur mehr $^1/_6$—$^1/_8$ von der angewandten Säure in der Retorte enthalten ist, weil nur dadurch ein Ueberspritzen, sowie die Verflüchtigung freier Schwefelsäure oder von aus der Jodsäure frei gewordenem Jod vermieden werden kann.

Da bei der Darstellung der Salpetersäure, möge sie aus salpetersauren Salzen oder durch Rectification der Rohsäure bewirkt worden sein, die Destillate meist durch einen Gehalt von Untersalpetersäure gefärbt sind, so ist es nöthig, dieselben auch davon zu befreien. Es geschieht dies, indem man die Säure gelinde auf etwa 30° erwärmt und durch sie einen trockenen reinen Luftstrom bis zum Erkalten durchleitet.

Die concentrirteste Salpetersäure, welche durch Zersetzung salpetersaurer Salze oder durch Destillation von concentrirter Säure, die mit dem gleichen Volum Vitriolöl gemischt ist, dargestellt wird, enthält 99·5—99·8 Procent Salpetersäurehydrat, raucht an der Luft, aus der sie sehr begierig Wasser anzieht, ist farblos, färbt sich aber unter dem Einflusse des Lichtes rasch gelb, indem sie in Sauerstoff und niederere Oxydationsstufen des Stickstoffs zerfällt; bei 0° besitzt sie das specifische Gewicht 1·559 und siedet bei 86°. Bei Temperaturen von —50° erstarrt sie zu einer butterartigen Masse. Sie wirkt ausserordentlich ätzend. Mit oxydirbaren Körpern in Berührung, tritt häufig schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen eine energische Einwirkung ein, wobei die Salpetersäure in niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs reducirt wird. Ein Gehalt von Untersalpetersäure steigert die oxydirende Wirkung. So wirkt bei gewöhnlicher Temperatur Salpetersäure, die ganz frei von Untersalpetersäure ist, auf Schwefelwasserstoffwasser nicht ein, hält sie aber auch nur Spuren von Untersalpetersäure, so findet eine so durchgreifende Wirkung statt, dass nicht blos letztere, sondern auch die Salpetersäure zersetzt wird unter Bildung von Schwefelsäure, Ammoniak, Stickoxyd und Stickstoff. Die Wirkung der Salpetersäure wird nicht blos von ihrer Reinheit, sondern auch von der Concentration und Temperatur beeinflusst. Zink wird selbst in einer Eismischung von jeder Salpetersäure, mag sie concentrirt oder verdünnt sein, gelöst. Kupfer und Eisen bleiben in der concentrirtesten Säure, wenn sie keine andere Sauerstoffverbindung des Stickstoffs enthält, unangegriffen. Der Grad der Reductionskraft, den verschiedene Elemente auf die Salpetersäure ausüben, ist sehr verschieden. Kohle entwickelt Untersalpetersäure, Silber ohne jegliche Mitwirkung von Wärme salpetrige Säure; diese entsteht auch bei der Einwirkung der arsenigen Säure. Kupfer und Quecksilber entwickeln Stickoxyd, Zink und Zinn erzeugen mit stärker verdünnter Salpetersäure Stickoxydul, bei bestimmter Verdünnung entsteht Ammoniak und Hydroxylamin. Bei organischen Substanzen findet eine Oxydation mit oder ohne Substitution und Bildung von Nitroderivaten statt. Charakteristisch und daher auch als Reagens verwendbar ist die Wirkung der Salpetersäure auf die Eiweisskörper und ihre Derivate, auf die Haut, Haare, Nägel etc., die in Folge von Xanthoproteïnbildung gelb gefärbt werden; diese Färbung wird beim Benetzen mit Ammoniak oder alkalischen Lösungen in braunroth überführt.

Eigenschaften.

Salze. Die Salpetersäure reagirt in ihren wässerigen Lösungen stark sauer und fungirt als einbasische Säure. Ihre Salze, die Nitrate, sind fast alle in Wasser leicht löslich und krystallisirbar. Sie schmelzen, zersetzen sich in höherer Temperatur, mit oxydirbarer Substanz gemengt verpuffen sie beim Erhitzen. Mit faulenden Körpern in Berührung werden sie reducirt, es bildet sich Ammoniak. Diese Ammoniakbildung erfolgt auch, wenn man salpetersaure Salze mit concentrirten Aetzlaugen und einem Gemisch aus 1 Theile Eisen- und 2 Theilen Zinkpulver vorsichtig erwärmt. Die Umwandlung ist eine so vollkommene, dass man darauf eine quantitative Bestimmungsmethode der Salpetersäure gegründet hat.

Zur Erkennung der Salpetersäure dienen nachfolgende Proben:

Reactionen. 1. Erhitzt man nicht allzu verdünnte Salpetersäure in einer Proberöhre mit Kupferspähnen, so entwickeln sich braunrothe Dämpfe von Stickstoffperoxyd; dieselben Reactionen geben Nitrate, wenn man sie oder ihre concentrirten Lösungen mit Schwefelsäure und Kupfer erhitzt.

2. Sehr verdünnte, wässerige, Salpetersäure hältige Lösungen, auf dem Wasserbade in einem Schälchen, in das man einen Faden Thierwolle oder gebleichter Seide gebracht hat, verdunstet, geben die vorhandene freie Salpetersäure in der gelben Färbung des eingelegten Fadens zu erkennen, die insbesondere nach dem Befeuchten mit Ammoniak deutlicher hervortritt.

3. Versetzt man eine Lösung, die Salpetersäure oder ein Nitrat enthält, mit etwas Eisenoxydullösung und lässt man dann ein etwa gleiches Volumen reine concentrirte Schwefelsäure vorsichtig an der Wand des Proberohres hinabfliessen, so dass zwei Schichten Flüssigkeit entstehen, so entwickelt sich an der Grenze beider eine farbige Zone, die je nach der Menge der vorhandenen Salpetersäure braunschwarz, braunroth oder rosenroth ist. Beim Erwärmen entwickelt sich unter Entfärbung der Flüssigkeit Stickoxyd, das durch Aufnahme von Sauerstoff im lufthältigen Raume der Proberöhre in Untersalpetersäure übergeht und bei geringeren Mengen an der gelben Färbung erkennbar wird, wenn man von oben gegen einen weissen Hintergrund in das Reagensglas sieht.

Die Gegenwart organischer Substanzen sowie von Jodverbindungen benimmt dieser Reaction ihre Zuverlässigkeit, weil durch die allfällige Verkohlung und durch das Freiwerden von Jod gleichfalls eine dunklere Färbung der Schwefelsäure eintreten kann. Man wird auf diese Körper aufmerksam, wenn die zu prüfende Lösung für sich auf die Schwefelsäure geschichtet wird. Tritt eine dunklere Färbung schon vor Zusatz von Eisenvitriollösung auf, so ist die Anwesenheit solcher störenden Substanzen nachgewiesen. Entwickeln sich beim Erwärmen braune oder violette Dämpfe, so ist die Gegenwart von Brom oder Jod angedeutet; die Entwicklung schwefliger Säure beim Erwärmen weist auf organische Substanz. Zeigen die überschichteten Flüssigkeiten keine Färbung, tritt aber dieselbe auf, sobald man Eisenvitriollösung zufliessen lässt, so ist die Anwesenheit von Salpetersäure unzweideutig dargethan.

4. Als sehr empfindliche Reactionen sind noch anzuführen die Farbenerscheinungen, welche Salpetersäure bei Anwesenheit concentrirter Schwefelsäure in Berührung mit Anilin, Diphenylamin und mit Brucin erzeugt.

Bringt man in ein Uhrglas 1 Cubikcentimeter concentrirter Schwefelsäure und dann tropfenweise 0·5 Cubikcentimeter schwefelsaures Anilin (aus 10 Tropfen käuflichem Anilin und 50 Cubikcentimeter verdünnter Schwefelsäure [1 : 6]) bereitet, taucht hierauf einen Glasstab in die auf Salpetersäure zu prüfende Lösung und führt denselben am Rande der anilinhältigen Schwefelsäure herum, so entstehen alsbald rothe Streifen und die Flüssigkeit wird allmälig rosenroth oder carminfarben. Grössere Mengen Salpetersäure oder Heisswerden der Flüssigkeit verwandeln die Farbe in dunkles Braunroth.

Bringt man die auf Salpetersäure zu prüfende neutralisirte Flüssigkeit nöthigenfalls durch Eindampfen auf das Volum von 1—2 Cubikcentimetern und fügt 1 Tropfen einer aus 1 Theile mit sehr wenig Wasser angeriebenen und 100 Theilen

concentrirter Schwefelsäure frisch bereiteten Diphenylaminlösung und 2—4 Cubikcentimetern concentrirter Schwefelsäure zu, so verräth sich die geringste Spur eines Nitrates oder Nitrites sofort durch eine blaue Färbung der ganzen Flüssigkeit. (Es darf jedoch nicht unbemerkt bleiben, dass auch die Chlor-, Brom-, Jod-, übermangansauren Salze und die Chromate sich ebenso zu Diphenylamin verhalten.)

Schichtet man in einer Proberöhre auf reine concentrirte Schwefelsäure eine Mischung der zu prüfenden Lösung mit einer aus 1 Theil Brucin, 5 Theilen verdünnter Schwefelsäure und 1000 Theilen Wasser, so entsteht an der Berührungsfläche eine schön rothe Zone. Um sich vor Täuschungen zu bewahren, muss jedoch die Schwefelsäure vorher auf ihr Verhalten zu Brucinlösung geprüft werden, weil dieselbe salpetersäurehältig sein kann.

5. Erwärmt man eine Flüssigkeit, die freie Salpetersäure oder Nitrate enthält, mit Zinnfolie oder geraspeltem Zink, so wird eine Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure bewirkt, welche nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure an der Blaufärbung des Jodkalium haltigen Stärkekleisters leicht erkannt wird.

Die quantitative Bestimmung des Gehaltes der wässerigen Salpetersäuren an Salpetersäurehydrat wird auf acidimetrischem Wege vorgenommen. Eine genau abgewogene oder nach Ermittlung des specifischen Gewichtes abgemessene Menge der zu prüfenden Säure wird entsprechend mit Wasser verdünnt, mit Lackmuslösung bis zur deutlichen Rothfärbung versetzt und dann aus der Burette die Normal- oder Zehntelnormal-Alkalilösung so lange zugetröpfelt, bis die Farbe der Lösung in blau umschlägt; die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter der Natronlösung mit der Aequivalent- oder Zehnteläquivalentzahl der Salpetersäure (63 oder 6·3) multiplicirt, gibt die Menge Salpetersäurehydrat an, welche in der zur Probe genommenen Lösung enthalten ist. Hat man die Probe nicht gewogen, sondern gemessen, so ergibt sich das absolute Gewicht derselben aus dem Producte des specifischen Gewichts in die Anzahl der abgemessenen Cubikcentimeter der Probesäure. Volumetrische Gehaltsprobe.

Die Pharmacopoe verlangt, dass die concentrirte Salpetersäure das specifische Gewicht 1·30 und in 100 Theilen 47·45 Gewichtstheile Salpetersäurehydrat enthalte. Die verdünnte Salpetersäure soll das specifische Gewicht 1·129 und 21·42 Procent Salpetersäurehydrat besitzen.

Von der concentrirten Säure sollen 10 Cubikcentimeter, gleich 13 Gramme mit Wasser auf 500 Cubikcentimeter verdünnt und von dieser verdünnten Lösung 10 Cubikcentimeter (in welchen 0·260 Gramme concentrirter Säure enthalten sind) zur Titrirung verwendet und durch 19·6 Cubikcentimeter Zehntelnormal-Natronlösung neutralisirt werden. 19·6 Cubikcentimeter Normallösung geben ($19·6 \times 6·3 =$) 0·1234 Gramme Salpetersäurehydrat. Hieraus ergibt sich der Procentgehalt nach der Proportion $0·260 : 0·1234 = 100 : x = 47·46$, welcher nach dem in der Pharmacopoe normirten nur in der zweiten Decimale um 1 höher ist. Wäre eine grössere Anzahl Cubikcentimeter der acidimetrischen Lösung, z. B. 21·5 Cubikcentimeter, verbraucht worden, so ergäben diese $21·5 \times 6·3 = 0·13545$ Gramme Salpetersäure, die einem Procentgehalt von 52·09 entsprächen ($0·260 · 13545 = 100 : x = 52·09$). Um eine solche concentrirtere Säure auf den vorgeschriebenen Procentgehalt zu bringen, lässt sich die durch die Verdünnung zu erhaltende Säuremenge und somit die hiezu erforderliche Quantität Wasser leicht nach der Formel berechnen $W = \frac{P}{p} \times q$, worin P den Procentgehalt der concentrirteren, p den Procentsatz der verdünnten Säure, und q die Gewichtsmenge Säure, welche zu verdünnen ist, anzeigt. Sind also 100 Theile der Säure von 52·09 Procent auf die Säure von 47·45 Procent zu verdünnen, so bekäme man $\frac{52·09}{47·45} \times 100 = 109·778$ Gewichtstheile verdünnter Säure, zu deren Herstellung $109·778 - 100 = 9·778$ Gewichtstheile Wasser erforderlich sind. Zur Verdünnung berechnete Wassermenge.

Bei der Titrirung der verdünnten Säure sollen nach Vorschrift der Pharmacopoe 10 Cubikcentimenter = 11·290 Gramme derselben auf 100 Cubikcentimeter verdünnt

und davon 10 Cubikcentimeter zur Bestimmung verwendet werden. Zur Neutralisirung derselben sollen 38·4 Cubikcentimeter der acidimetrischen Lösung ausreichen, somit 38·4 × 6·3 = 0·24192 Gramme Salpetersäurehydrat vorhanden sein. Da in den 10 Cubikcentimetern der Probeflüssigkeit 1·129 Gramme der verdünnten Säure enthalten sind, in derselben aber 0·24192 Gramme Salpetersäurehydrat sein sollen, so berechnet sich der Procentgehalt 1·129 : 0·24192 = 100 : x = 21·42, der dem von der Pharmacopoe geforderten genau entspricht.

Prüfung auf die Reinheit.

Die Prüfung der Salpetersäure auf ihre Reinheit ist in folgender Art vorzunehmen:

Etwa 3 Cubikcentimeter der Säure werden im Platin- oder Porzellanschälchen bei gelinder Wärme verdunstet. Es darf kein Rückstand bleiben. Bleibt ein solcher, der bei mässig gesteigerter Wärme sich verflüchtigt, so ist die Anwesenheit von salpetersaurem Ammonium angedeutet; bleibt ein unter Entwicklung rother Dämpfe zersetzbarer oder ein feuerbeständiger Rückstand, so hat man auf salpetersaure oder schwefelsaure Salze zu prüfen. Eventuell könnte der Rückstand auch aus Arsensäure bestehen.

Die mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnte Säure darf weder durch Schwefelwasserstoff, noch nach Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium (der von der Pharmacopoe geforderte Zusatz von Weinsäure ist überflüssig) die geringste Veränderung hervorrufen, womit die Gegenwart fällbarer Schwefelmetalle unbedingt ausgeschlossen ist.

Ebenso darf in der mit Wasser verdünnten Säure weder durch salpetersaures Silber noch durch salpetersaures Baryum eine Trübung eintreten. Eine schwache, nach einiger Zeit auftretende Opalescenz ist demnach nicht zu beanstanden, somit sind Spuren von Halogenen (Chlor, Brom, Jod) und Schwefelsäure zulässig. Diese Deutung rechtfertigt sich aus der von der Pharmacopoe gewählten Stylisirung, besonders im Vergleiche mit der Forderung, dass Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium keine Veränderung hervorrufen dürfen. Die officinellen Salpetersäuren dürfen daher nicht auch als Reagens zum Ansäuern von Probelösungen, die auf Halogene oder auf Schwefelsäure zu prüfen sind, benützt werden.

Das Jod ist in der Salpetersäure zumeist als Jodsäure enthalten, die in saurer Lösung durch Silbernitrat nicht vollständig gefällt wird. Die Pharmacopoe schreibt eine besondere Probe vor, die darin besteht, dass man zur wässerigen Salpetersäure etwas Zinnfolie setzt, wodurch die Reduction der Jodsäure zu Jod bewirkt wird, welches seine Anwesenheit an der violetten Färbung des Chloroforms, womit man die Lösung schüttelt, zu erkennen gibt.

Eine für die Praxis zu weit gehende Forderung stellt die Pharmacopoe mit der Chamäleonprobe, womit die Anwesenheit der niederen Oxydationsstufen des Stickstoffes nachzuweisen ist. So lange die concentrirte officinelle Säure in zerstreutem Lichte aufbewahrt und häufig dem Luftzutritte ausgesetzt, nicht gelb gefärbt erscheint, kann sie nur sehr geringe, ganz unbedenkliche Mengen salpetriger Säure etc. enthalten, und wäre mit der Forderung, das Präparat solle farblos sein, genügt. Zudem duldet die Pharmacopoe, da sie 5 Cubikcentimeter der Säure 5 Tropfen übermangansaurer Kaliumlösung zusetzt, doch geringe Mengen salpetriger Säure. Zur Färbung völlig reiner Salpetersäure würden schon 2 Tropfen der Chamäleonlösung genügen.

Eher zu beachten wäre die Verunreinigung mit Arsensäure. Zum Nachweise derselben sind 20 bis 30 Cubikcentimeter der Säure zunächst im Wasserbade zu verdunsten, der Rückstand behufs völliger Entfernung der Salpetersäure mit etwa 2 Cubikcentimeter concentrirter reiner Schwefelsäure bis zum beginnenden Verdampfen der Schwefelsäure zu erhitzen und dann in der pag. 268 angegebenen Weise näher zu prüfen.

Acidum nitrico nitrosum. Salpetrige Salpetersäure. Acidum nitricum fumans. Rothe, rauchende Salpetersäure.

Diese Säure ist ein wechselndes Gemisch von Salpetersäurehydrat und Stickstoffperoxyd. Es ist bereits vorstehend erörtert, in welcher Art diese Säure bei der Destillation von 2 Molecülen Salpeter und 1 Molecüle Schwefelsäurehydrat entsteht. Ein solches Gemisch lässt sich jedoch auch gewinnen, wenn man gleiche Molecüle Salpeter und Schwefelsäure anwendet, jedoch der Masse einen leicht oxydirbaren Körper (5 Theile Schwefel oder 3·5 Theile Stärkemehl) zusetzt, oder wenn man in eine Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·475—1·52, Stickstoffperoxyd oder auch Stickoxyd einleitet. 1 Theil Salpetersäurehydrat absorbirt $^1/_2$ Theil Stickstoffperoxyd. Wendet man zur Zersetzung des Salpeters rauchendes Vitriolöl an, so bildet sich gleichfalls in Folge Zersetzung der freigewordenen Salpetersäure, der von dem Schwefelsäureanhydrid das Hydroxyl entzogen wird, rothe Salpetersäure. Das specifische Gewicht der concentrirtesten rothen Salpetersäure geht bis 1·55, bei einem Gehalte von 8 Procent Stickstoffperoxyd. Eine rothe Säure vom specifischen Gewichte 1·518 hält 4·16 Procent Untersalpetersäure. Der rothe Dampf dieses Präparates besteht übrigens nicht aus Stickstoffperoxyd allein, sondern er enthält auch Salpetrigsäureanhydrid und erleidet je nach Umständen — Wassergehalt der Salpetersäure und Temperatur — verschiedene Zersetzungen. Durch anhaltendes, gelindes Erwärmen entweichen die niederern Oxydationsstufen des Stickstoffes und es bleibt Salpetersäurehydrat zurück. Fügt man zur rothen, rauchenden Salpetersäure Wasser, so nimmt sie zunächst eine grüne Färbung an, indem das Stickstoffperoxyd in Salpetersäure und salpetrige Säure zerlegt wird, letztere ist blau und bewirkt mit dem darin gelösten Peroxyd eine grüne Färbung; durch weiteren Zusatz von Wasser wird das Peroxyd vollständig in der besprochenen Weise zerlegt und es tritt dann die rein blaue Farbe hervor; ist die Wassermenge so gross, dass auch damit die salpetrige Säure zerlegt wird, so tritt Entfärbung ein, indem 3 Molecüle Salpetrigsäurehydrat in 1 Molecül Salpetersäure, 2 Molecüle Stickoxyd und 1 Molecül Wasser zerfallen, $3\,NO_2H = HONO_2 + 2\,NO + H_2O$.

Die rothe, rauchende Salpetersäure wirkt als sehr starkes Aetzmittel und gibt mit grösserer Leichtigkeit den Sauerstoff ab als die reine Salpetersäure, so dass sie auf die Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur, zuweilen sogar unter Feuererscheinung, oxydirend wirkt.

Bei ihrer Prüfung ist insbesondere darauf zu sehen, dass sie eine intensiver rothe Farbe habe und rothbraune Dämpfe entwickle. Eine stärker gelb oder bräunlich gefärbte Säure kann beim specifischen Gewichte 1·45 wohl nicht als Acidum nitrico nitrosum gelten.

Königswasser. Aqua regia s. regis. Acidum chloronitrosum.

Unter dieser Benennung versteht man eine Mischung von 1 Theil Salpetersäure und 3 Theilen Salzsäure. Von der Concentration der Säuren hängt es zunächst ab, welche Bestandtheile in dieser Mischung vorwiegen. Sie sind: freies Chlor, Nitrosylmono- und -dichlorid (chlorsalpetrige und Chloruntersalpetersäure), $NOCl$ und $NOCl_2$. Aus $3\,HONO_2 + 9\,HCl$ entstehen $2\,NOCl + NOCl_2 + 5\,Cl + 6\,H_2O$, aber auch $3\,NOCl + 6\,Cl + 6\,H_2O$. Wendet man Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·42 und Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·16 an, so entsteht Nitrosylmonochlorid: bei verdünnteren Säuren entsteht auch Dichlorid. Beide Chloride wirken ebenso wie das freie Chlor auf Metalle und bilden Chlormetalle. Uebrigens ist die Einwirkung eine verschiedene. Gold und Platin bilden nur Chlormetalle. Silber, Quecksilber, Kupfer, Eisenchlorür, arsenige Säure, Phosphor binden Chlor und Sauerstoff und entwickeln Stickoxyd. Zinnchlorür entwickelt Stickoxydul, Zinn löst sich ohne Gasentwicklung, weil Ammoniak gebildet wird. Zum Lösen von Platin ist das stärkste Königswasser nöthig, zum Lösen des Goldes reicht sehr schwaches aus.

Acidum phosphoricum. Phosphorsäure $(HO)_3PO$, Moleculargewicht 98. Acidum Orthophosphoricum. Orthophosphorsäure: Dreibasiche Phosphorsäure.

Von den drei Hydraten der Phosphorsäure, der Ortho- H_3PO_4; Pyro- $H_4P_2O_7$ und der Metaphosphorsäure HPO_3 und den verschiedenen Condensationsproducten der letzteren, ist derzeit nur die Orthosäure Gegenstand arzneilicher Verwendung.

Je nach dem Materiale, aus welchem die Phosphorsäure gewonnen wird, unterscheidet man die Handelswaare durch die Bezeichnung Acidum phosphoricum ex ossibus und Acidum phosphoricum ex phosphoro. Die aus Knochen bereitete Phosphorsäure lässt sich nur sehr umständlich in dem von den Pharmacopoeen geforderten Reinheitsgrade herstellen, man benützt sie vorwiegend zu technischen Zwecken und zur Darstellung von phosphorsauren Salzen.

Darstellung aus Phosphor.

Zum arzneilichen Gebrauche stellt man die Phosphorsäure aus dem Phosphor dar. Die dabei befolgten Verfahren sind verschieden. Man lässt Phosphor unter feuchter Luft längere Zeit, vor Staub geschützt, stehen und sorgt dafür, dass sich derselbe nicht in Folge der Oxydation entzündet. Die hiebei entstandene saure Flüssigkeit — man hat sie phosphatische Säure genannt — ist ein Gemisch von phosphoriger und von Phosphorsäure, welches behufs Umwandlung in Phosphorsäure mit Salpetersäure versetzt und eingedampft wird.

Die Darstellung der Phosphorsäure durch Verbrennen des Phosphors in einem Luftstrom bedarf eigener Vorrichtungen; das Product ist nicht reines Phosphorsäureanhydrid, welches nur durch Kochen mit Wasser in Orthophosphorsäure zu überführen wäre, sondern enthält neben amorphem Phosphor auch Phosphorigsäureanhydrid und bedarf gleichfalls einer weiteren Behandlung mit Salpetersäure, um in das Trihydrat der Phosphorsäure überführt zu werden.

Gewöhnlich stellt man die Phosphorsäure durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure dar und verwendet dazu entweder den rothen oder den gewöhnlichen amorphen Phosphor. Die Gegenwirkung zwischen Phosphor und Salpetersäure ist je nach der Modification des ersteren und der Concentration der letzteren verschieden. Bei Anwendung von starker Salpetersäure und gewöhnlichem Phosphor ist die Reaction so heftig, dass in Folge der stürmischen Dampfbildung ein Ausschleudern von Phosphorstückchen und Entzündung derselben eintreten kann. Amorpher Phosphor dagegen oxydirt sich rasch, aber ohne tumultuarische Dampfbildung, wenn eine stärkere Erwärmung vermieden wird. Sollte die Einwirkung zu stark werden, so ist sie durch Zusatz von etwas Wasser leicht zu mässigen.

Bei Verwendung von gewöhnlichem Phosphor darf wegen Explosionsgefahr keine Salpetersäure verwendet werden, deren specifisches Gewicht höher als 1·2 ist. Bei einer solchen Concentration erfolgt die Oxydation des Phosphors, ohne dass dabei eine intensive Gasentwicklung auftritt. Da der Phosphor in Folge der Erwärmung schmilzt, bietet er der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure eine geringe Oberfläche dar, wodurch die Dauer des Processes verlängert wird. Demungeachtet muss ein stärkeres Erhitzen vermieden werden, weil dadurch ein Verdampfen des Phosphors befördert wird, ausserdem auch verdünnte Salpetersäure abdestillirt, weshalb die Concentration der Säure steigt und einen Grad erreichen kann, wobei die Oxydation des Phosphors eine stürmische wird. Sehr befördert wird jedoch der Process, wenn man der Salpetersäure etwas Jod zusetzt, das Jodphosphor bildet, bei dessen Oxydation das Jod wieder frei wird und sich von Neuem mit Phosphor verbindet; als Nebenprocess entsteht auch amorpher Phosphor, dessen Oxydation viel ruhiger verläuft. Ein Zusatz von Brom wirkt gleich günstig, die Reactionen verlaufen schon bei gewöhnlicher Temperatur und genügt im weiteren Verlaufe die Wärme des Wasserbades. Die Operation wird entweder in einem langhalsigen Kolben, oder besser, in einer Retorte vorgenommen, deren Hals in einen Ballon mündet, der die verflüchtigten Dämpfe aufnimmt, und welche condensirt jeweilig wieder in die Retorte zurückgegossen werden

können. Bei Anwendung concentrirter Salpetersäure wird nur Stickoxyd und Phosphorsäure gebildet; hat die Salpetersäure eine geringere Concentration, als dem specifischen Gewichte 1·20 entspricht, so entsteht auch phosphorige Säure, Stickstoffperoxyd und Stickoxyd.

Trägt man in die mässig erwärmte, bromhältige Salpetersäure kleine Stückchen (etwa grammengrosse) Phosphor ein, so tritt eine allerdings heftige, doch bald vorübergehende Reaction ein und man kommt rascher zum Ziele. Das Einwerfen der Phosphorstückchen muss mit einer Zange geschehen und erfordert seitens des Laboratorius grosse Umsicht. Ist sämmtlicher Phosphor gelöst, so lässt man erkalten, giesst dann den Inhalt der Retorte in eine Porzellanschale, deren Glasur fehlerlos und ohne Risse ist und dampft denselben an einem gut ventilirten Orte über freiem Feuer ab. Hiebei wirkt die durch das Eindampfen concentrirter gewordene Salpetersäure oxydirend auf die phosphorige Säure. Stockt die Entwicklung rother Dämpfe, so setzt man kleine Mengen Salpetersäure zu, bis keine Reaction mehr bemerkbar ist. Ist der Phosphor arsenhältig, so scheidet sich während des Eindampfens, in Folge der reducirenden Wirkung der phosphorigen Säure auf die arsenige Säure, elementares Arsen als schwarzes Pulver ab. Damit es zu dieser Ausscheidung komme, muss die Temperatur der sauren Flüssigkeit bis über 160° gestiegen sein. Ist noch unoxydirte, phosphorige Säure vorhanden, so tritt bei gesteigerter Hitze in der syrupdick gewordenen Lösung die Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff auf, die sich durch Flämmchenbildung kundgibt. Um einer solchen Zersetzung zu begegnen, muss der verdampfenden Flüssigkeit, so lange in derselben noch phosphorige Säure vorhanden ist, zeitweise vorsichtig concentrirte Salpetersäure zugesetzt werden. Um sich zu überzeugen, ob die Lösung noch phosphorige Säure enthält, nimmt man kleine Proben mit einem Glasstabe heraus, spült sie mit destillirtem Wasser in eine Reagensröhre und prüft den einen Theil mit etwas salpetersaurer Silber-, den anderen Theil mit einigen Tropfen Quecksilberchloridlösung und erwärmt; tritt bei der ersten Probe keine Schwärzung von ausgeschiedenem Silber, bei der zweiten keine weisse Fällung von Calomel auf, so ist phosphorige Säure nicht mehr vorhanden, ein Zusatz von Salpetersäure entbehrlich, und es liegt nur mehr die Aufgabe vor, durch weiteres Erhitzen die Salpetersäure zu entfernen. Hat die Entwicklung rother Dämpfe aufgehört, so prüft man einige Tropfen der Flüssigkeit, nach der Verdünnung mit Wasser, mit einigen Tropfen Indigolösung und kocht. Es darf die blaue Färbung nicht verschwinden, andernfalls ist noch Salpetersäure vorhanden und das Erhitzen fortzusetzen. Zur empfindlicheren Controle kann auch mit einigen Tropfen Permanganatlösung geprüft werden. Die eintretende Entfärbung würde aber nicht blos auf die niedereren Oxydationsstufen des Stickstoffs, sondern auch auf einen etwaigen Gehalt an phosphoriger Säure hinweisen. Aufschluss, ob die Entfärbung nur durch letztere bewirkt wurde, gibt eine Probe, die mit Eisenvitriollösung versetzt, über concentrirte Schwefelsäure geschichtet wird. Nur bei Gegenwart von den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs tritt die charakteristische rothbraune Färbung auf.

Ueberführung der phosphorigen Säure in Phosphorsäure.

Entfernung der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

Reinigung von Arsen.

Die von den Oxydationsstufen des Stickstoffes und von der phosphorigen Säure freie Phosphorsäure ist vor Allem auf eine noch vorhandene Verunreinigung mit Arsensäure zu prüfen und wenn sie vorhanden ist, von derselben zu befreien. Der Nachweis von Arsensäure wird entweder im Marsh'schen Apparate oder nach Bettendorf vorgenommen, indem man eine Probe der Phosphorsäure mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dann in die doppelte Menge einer kalt gesättigten klaren Lösung von Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure einträgt. Es tritt nach längerem Stehen (etwa 1 Stunde) eine braune Färbung von ausgeschiedenem Arsen, oder bei grösseren Mengen eine Ausscheidung von braunen Flocken auf.

Ist Arsen nachgewiesen, so muss die ganze eingedampfte Säure mit der fünffachen Menge destillirten Wassers verdünnt, mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und lose verschlossen mindestens 24 Stunden an einem mässig warmen Orte (bis 40°)

bei Seite gestellt werden. Sollte der Geruch nach Schwefelwasserstoff während dieser Zeit nur mehr schwach sich bemerklich machen, ist neuerdings Schwefelwasserstoffgas einzuleiten. Der ausgeschiedene Niederschlag ist durch Filtration zu entfernen und das Filtrat behufs Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes einzudampfen, sodann nach dem Erkalten auf das geforderte specifische Gewicht zu bringen.

Als Nebenproduct wird Phosphorsäure bei der Bereitung der Jodwasserstoffsäure aus Jodphosphor und Wasser gewonnen, indem man den dabei erhaltenen, aus phosphoriger und Phosphorsäure bestehenden Destillationsrückstand mit Salpetersäure oxydirt (vergleiche den Artikel: Jod). Die auf diesem Wege gewonnene Säure ist auch bei einem Arsengehalt des Phosphors frei von Arsen.

Eigenschaften. Die Phosphorsäure, welche durch Eindampfen der wässerigen Lösungen gewonnen wird, liefert einen dicken Syrup, der, wenn die Verdampfungstemperatur 160° nicht überschritten hat, die Zusammensetzung H_3PO_4 hat, das specifische Gewicht 1·88 besitzt und sich mit der Zeit in eine krystallinische Masse verwandeln kann. Diese Krystalle schmelzen nach Berthelot bei 41·75°, nach anderen Angaben bei 38·6° und bilden rhombische Säulen. Werden sie in eine Säure von 1·750 specifischen Gewichtes eingetragen, so veranlassen sie eine augenblickliche Krystallisation. Die krystallisirte Säure kann bis 160° erhitzt werden, ohne Veränderungen zu erleiden; über diese Temperatur erhitzt, gibt sie Wasser ab und geht bei 213° bis 220° vollständig in Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$ über, die unter weiterem Verluste von Wasser beim Erhitzen bis zu schwacher Rothgluth in Metaphosphorsäure HPO_3 verwandelt wird und unter Entwicklung eines weissen, schweren, sauer riechenden, zu Husten reizenden Dampfes sich verflüchtigt, beim Erkalten eine halbweiche, zähe, biegsame, klebrige, keineswegs krystallinische Masse darstellt und an feuchter Luft zerfliesst.

Berechnung der zur Verdünnung erforderlichen Wassermenge. Die Orthophosphorsäure löst sich in Wasser und auch in Weingeist in allen Verhältnissen. Um aus der Handelssäure die von der Pharmacopoe geforderte officinelle Säure vom specifischen Gewichte 1·094 herzustellen, bedient man sich der dem Anhang der Pharmacopoe beigegebenen Tabelle von Watts, welche die Beziehungen des specifischen Gewichtes der wässerigen Phosphorsäure zu dem ihm entsprechenden Gehalte an Phosphorsäureanhydrid oder Hydrat entnehmen lässt. Man ermittelt zunächst das specifische Gewicht der zur Verdünnung vorliegenden Phosphorsäure und entnimmt aus der Tabelle den diesem specifischen Gewichte entsprechenden Procentgehalt an Phosphorsäurehydrat; fände sich in der Tabelle dieses specifische Gewicht nicht verzeichnet, so muss aus der Differenz des in der Tabelle enthaltenen nächst höheren und nächst niedereren specifischen Gewichtes durch Interpolation der demselben entsprechende Procentgehalt berechnet werden.

Wäre z. B. das specifische Gewicht der zur Verdünnung vorliegenden Säure 1·308 gefunden worden, das in der Tabelle nicht erscheint, statt dessen aber als nächst höheres specifisches Gewicht 1·315 mit dem Procentgehalte 48·06 an Phosphorsäurehydrat, und als nächst niedereres specifisches Gewicht 1·302 mit dem Procentgehalte 46·23 ausgewiesen ist, so ergibt sich als Differenz der specifischen Gewichte (1·315 — 1·302 =) die Zahl 13 und als Differenz der correspondirenden Procente (48·06 — 46·23 =) die Zahl 1·83, somit ergibt sich aus $\frac{1 \cdot 83}{13}$ = die Zahl 0·1407, welche so oftmal von der dem nächst höheren specifischen Gewichte entsprechenden Procentzahl abzuziehen oder zu der, dem nächst niedereren specifischen Gewichte entsprechenden Procentzahl zuzuzählen ist, als die Differenz zwischen den specifischen Gewichten der zu verdünnenden Säure und der in der Tabelle zunächst kommenden beträgt. In unserem Falle ist das specifische Gewicht 1·308 um 0·007 geringer als das in der Tabelle verzeichnete specifische Gewicht 1·315, und um 0·006 höher als das specifische Gewicht 1·302, somit ist das Product aus $0 \cdot 1407 \times 7 = 0 \cdot 9849$ von der Procentzahl 48·06 abzuziehen, woraus sich 48·06 — 0·9849 = 47·07 als die dem specifischen Gewichte 1·308 der Säure entsprechende Procentzahl ergibt. Eben diese Zahl ergibt sich aus $0 \cdot 1407 \times 6 = 0 \cdot 8442$, wenn letztere Zahl dem Procent-

gehalte der Säure vom specifischen Gewichte 1·302 hinzuaddirt wird: 46·23 + 0·8442 = 47·0742. Die Berechnung der zur Verdünnung erforderlichen Wassermenge ergibt sich aus der pag. 339 gegebenen Formel $\frac{P}{p} \times q$. Im vorstehenden Falle würden 100 Theile der Säure vom Procentgehalte 47·07 auf den Procentgehalt 16·66 verdünnt, $\frac{47 \cdot 07}{16 \cdot 66} = 2 \cdot 825 \times 100 = 282 \cdot 5$ Theile der officinellen Säure ergeben, sonach den 100 Theilen 182·5 Theile Wasser zuzusetzen sein.

Das von der Pharmacopoe normirte specifische Gewicht der Phosphorsäure 1·094 findet sich nicht in der Tabelle von Watts, dagegen die demselben nächst kommenden specifischen Gewichte 1·095 und 1·081; ersterem entspricht der Procentgehalt an Phosphorsäurehydrat 16·81, letzterem 14·41. Die Differenzen der specifischen Gewichte betragen 14, der Procente 2·40, der Coefficient aus beiden ist 0·171. Da das specifische Gewicht der officinellen Säure 1·094 von dem der Tabelle 1·095 nur um 0·001 geringer ist, so ergibt sich daraus der Procentgehalt der officinellen Säure zu 16·81 — 0·17 = 16·64; aus dem specifischen Gewichte 1·081, welches um 0·013 niederer als das geforderte ist, würde sich der Procentgehalt gleichfalls 14·41 + (0·17 × 13 = 2·23) = 16·64 ergeben.

Die beiden anderen Modificationen der Phosphorsäure, die Pyro- und Metaphosphorsäure, unterscheiden sich ihrem Aussehen nach besonders in wässerigen Lösungen nicht von der Orthophosphorsäure. Im reinen Zustande kann auch die Pyrophosphorsäure krystallinisch erhalten werden. Ihre wässerigen Lösungen halten sich bei gewöhnlicher Temperatur beständiger, als die der Metaphosphorsäure, welche schon bei Anwesenheit von Spuren Salpetersäure in gewöhnliche Orthosäure übergeht. Beim Erwärmen tritt diese Umwandlung bei beiden Säuren rasch und vollständig ein. Metaphosphorsäure fällt Eiweisslösungen und unterscheidet sich dadurch von der Pyro- und Orthophosphorsäure, die nicht coagulirend wirken. Die reine Metaphosphorsäure ist eine zähe, klebrige Masse. Das in den Pharmacopoeen als Acidum phosphoricum glaciale angeführte Präparat enthält nicht unerhebliche Mengen von Phosphaten, insbesondere Natrium-, Calcium-, auch Magnesiumphosphat, und diesem Gehalte dankt es sein glasiges Aussehen. Eigenschaften der Pyro- und Metaphosphorsäure.

Sehr wesentliche Unterschiede zeigen die Salze der drei Phosphorsäuren. Die Orthophosphorsäure bildet 3 Reihen: normale M'_3PO_4, einfach saure (hydroxysaure) M'_2HPO_4 und zweifach saure (dihydroxysaure) $M'H_2PO_4$ Salze, je nachdem sämmtlicher Hydroxylwasserstoff, oder nur 2 Atome, oder 1 Atom desselben durch Metalle ersetzt ist. Die Alkalisalze sind sämmtlich in Wasser löslich, sie reagiren, wenn sie normal (man bezeichnet sie auch als neutral) sind, stark alkalisch auf Lackmus, die einfach sauren Salze reagiren auf Lackmus schwach alkalisch, auf Phenolphtalëin neutral; die zweifach sauren Salze reagiren auf Methylorange neutral, auf Phenolphtalëin sauer. In der Glühhitze werden die normalen Salze nicht verändert, die beiden anderen werden unter Abgabe von Wasser in Pyro-, respective Metaphosphate verwandelt. Enthalten die Orthophosphate keine flüchtigen Basen, so sind sie feuerbeständig, die meisten, insbesondere die ein- und zweifach sauren, schmelzen zu glasigen Massen. Kohle reducirt die Alkaliphosphate nur bei Gegenwart von Kieselsäure in starker Glühhitze, die übrigen Phosphate werden unter Abscheidung von Phosphor ganz oder theilweise reducirt. Salze der Orthophosphorsäure;

Erhitzt man Phosphate mit Alkali- oder Magnesiummetall und entfernt nach dem Erkalten das überschüssige Metall durch Quecksilber, so bleibt Phosphorkalium (oder Natrium) zurück, das beim Befeuchten mit Wasser Phosphorwasserstoff entwickelt, der am Geruch sofort zu erkennen ist. Schwefelsäure zersetzt alle Phosphate. Diese ertheilen nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure der Löthrohrflamme eine grüne Färbung.

Die Pyrophosphorsäure tauscht entweder 4 oder 2 Wasserstoffatome gegen Metalle aus; die normalen, in Wasser löslichen Alkalisalze reagiren gegen Lackmus schwach alkalisch, die halbsauren Salze sauer. Die Lösungen erleiden selbst der Pyrophosphorsäure;

in der Wärme keine Veränderung; die Pyrophosphate der alkalischen Erden und schweren Metalle sind im Wasser unlöslich, in einem Ueberschusse von pyrophosphorsaurem Alkali, mit welchem sie Doppelsalze bilden, lösen sich die meisten auf. Durch Säuren oder durch Schmelzen mit Alkalien werden sie in Orthophosphate verwandelt.

der Metaphosphorsäure. Die Metaphosphorsäure ist einbasisch; sie bildet jedoch mehrere Reihen von Salzen, weil diese Säure die Fähigkeit hat, sich zu polymerisiren, indem 2 bis 6 Molecüle derselben sich zusammenlegen und condensirte Phosphorsäuren bilden. Sie werden sowohl durch Säuren als Alkalien in Orthophosphorsäure verwandelt.

Unterscheidende Reactionen. Die drei Modificationen der Phosphorsäure lassen sich auch durch ihr Verhalten zu einigen Reagentien, die zur Erkennung und zum Nachweise der Phosphorsäure dienen, von einander unterscheiden.

Die Orthophosphorsäure in Verbindung mit Alkalien gibt selbst bei sehr grosser Verdünnung mit einer ammoniakalischen Lösung von Magnesiumsulfat oder Magnesiumchlorid bei Gegenwart von Salmiak einen weissen krystallinischen Niederschlag ($Mg NH_4 PO_4 + aq$). Selbst bei sehr kleinen Mengen ist der Niederschlag an den vom Glasstabe geriebenen Stellen der Glaswandung bemerkbar. Nur Arsensäure gibt einen ähnlichen Niederschlag (vergl. pag. 274). Bei in Ammoniak unlöslichen phosphorsauren Salzen müssen vorher die störenden Basen entfernt werden. Es geschieht dies durch Zusammenschmelzen der Probe mit einem Gemenge von 3 Theilen kohlensaurem Natrium, 1 Theil Salpeter und 1 Theil Kieselerde; die Schmelze wird in Wasser gelöst, die filtrirte Lösung mit Salpetersäure angesäuert, die Kieselerde durch kohlensaures Ammonium niedergeschlagen und dann das Filtrat mit Ammoniak und Magnesiamixtur gefällt. Metaphosphorsäure wird durch Magnesiamixtur nicht gefällt. Pyrophosphorsäure und ihre Salze geben einen in vielem Wasser löslichen Niederschlag. Die Fällung entsteht in der Kälte nur dann, wenn das pyrophosphorsaure Alkali sich nicht im Ueberschusse befindet, in dem der Magnesiumniederschlag gelöst wird. Aber auch die schwefelsaure Magnesia löst, im Ueberschusse angewendet, den Niederschlag. Werden jedoch diese Lösungen gekocht, so entsteht in beiden Fällen ein bleibender Niederschlag.

Bei Anwesenheit solcher Basen, die mit Phosphorsäure in Ammoniak unlösliche Niederschläge geben, lässt sich der Nachweis nicht zu geringer Mengen der Säure auch dadurch erreichen, dass die Lösung so lange mit Weinsäure oder (vortheilhafter) mit Citronsäure versetzt wird, bis auch viel Ammoniak keine Fällung mehr hervorbringt. Die klare Lösung kann direct durch Magnesiamixtur auf Phosphorsäure geprüft werden. Auf diese Art kann die Entfernung der fällbaren Basen durch Schmelzen mit dem vorerwähnten Gemenge vermieden werden. Dabei sei hervorgehoben, dass Calciumphosphate leichter in saurer, Eisen- und Thonerdephosphate in alkalischen Lösungen der Citronsäure sich in Lösung überführen lassen.

Salpetersaure Silberlösung fällt die Phosphorsäure aus sauren Lösungen nicht; werden jedoch solche Lösungen vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt; so entsteht ebenso wie in den neutralen Lösungen phosphorsaurer Salze ein gelber Niederschlag, der jedoch sowohl im Ueberschusse von Ammoniak, wie von freier Salpetersäure sich löst, auch von salpetersaurem Ammonium aufgenommen wird. Die Fällung kann auch bei Gegenwart von alkalischen Erden aus saurer Lösung geschehen, wenn die Mischung mit Ammoniak sehr vorsichtig neutralisirt wird, wobei die Erdphosphate Zeit finden, mit dem Silbernitrat die Säuren auszutauschen. Die Gegenwart von Chlorverbindungen oder von Schwefelwasserstoff und Schwefelmetallen hindert das Zustandekommen der Reaction. Es müssten zunächst diese Verbindungen entfernt werden, indem man dieselben mit überschüssigem Silbernitrat aus der sauren Lösung ausfällt und dann im Filtrate die Neutralisirung mit Ammoniak vornimmt.

Pyro- und metaphosphorsaure Lösungen fällen Silbersalze weiss, und zwar entsteht der mit Metaphosphorsäure schon aus schwachsaurer Lösung.

Ein sehr empfindliches Reagens auf Orthophosphorsäure ist das molybdänsaure Ammoniak. Man bereitet sich dieses Reagens durch Auflösen von 3 Theilen molybdänsaurem Ammoniak in 20 Theilen Wasser und giesst diese Lösung (nicht umgekehrt!) in 20 Theile Salpetersäure von 1·20 specifischem Gewicht. (Der 20. Theil dieser Lösung reicht aus, um 0·100 Gramme Phosphorsäure zu fällen.) Dieses Reagens wird in sauren Lösungen angewendet. Bringt man also Lösungen von in Wasser unlöslichen phosphorsauren Salzen, die mit Salpetersäure hergestellt wurden, oder eine nur Spuren von Phosphorsäure enthaltende, mit Salpetersäure angesäuerte Flüssigkeit in geringer Menge zu der in einer Proberöhre befindlichen molybdänsauren Lösung, so entsteht in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch, ein citronen- bis orangegelber, pulveriger, in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag, der Phosphorsäure, Ammoniak und Molybdänsäure in nicht constantem Verhältnisse enthält, weil Ausscheidung freier Molybdänsäure besonders in der Wärme erfolgt. Derselbe ist in Alkalien, sowie auch in Phosphorsäure löslich, so dass er bei Ueberschuss von Phosphorsäure gar nicht entsteht, weshalb die zu prüfende Flüssigkeit tropfenweise der erwärmten Molybdänlösung zugesetzt werden muss. Diese Probe kann bei Anwesenheit fast aller in Säuren löslichen Stoffe ausgeführt werden, ist deshalb der allgemeinsten Anwendung fähig und kann auch zur quantitativen Bestimmung benützt werden. Beeinträchtigt wird die Abscheidung des gelben Niederschlages bei Gegenwart grösserer Mengen der Salze organischer Säuren — Weinsäure, Citronsäure und mancher Chlorverbindungen. Kieselsäure und Arsensäure geben ähnliche Fällungen, erstere scheidet sich jedoch beim Auflösen des Niederschlages in Ammoniak ab, kann also durch Filtration entfernt, im Filtrate aber durch Ansäuern mit Salpetersäure und Zusatz von Molybdänlösung die Phosphorsäure wieder vollständig gefällt werden. Die Arsenverbindung entsteht nicht in der Kälte und ist in Säuren löslich. Pyro- und Metaphosphorsäure geben mit Ammoniummolybdat keine Niederschläge, jedoch fällt in dem Masse, als bei der Digestion mit Säuren die Umwandlung in Orthophosphorsäure stattfindet, der gelbe Niederschlag heraus.

Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure muss je nach den Basen, an welche dieselbe gebunden ist, vielfach modificirt werden. In den meisten Fällen muss eine Trennung der Basen und die Ueberführung der Phosphorsäure in die Verbindung mit Ammoniak oder mit Alkalien angestrebt werden, in welcher sodann die Säure leicht nach volumetrischen oder gewichtsanalytischen Methoden bestimmt wird. Die dabei zu beobachtenden Verfahren zu erörtern, liegt ausserhalb der Grenzen des Commentars. Quantitative Bestimmung.

Die Lösungen der freien Phosphorsäure können auf ihren Gehalt in verschiedener Art geprüft werden. Wird Phenolphtaleïn als Indicator benützt, so kann die officinelle Säure auch ganz genau auf acidimetrischem Wege ermittelt werden. Man bringt zu dem Ende 10 Cubikcentimeter der officinellen Säure in's 100 Cubikcentimeter-Kölbchen, setzt destillirtes Wasser bis zur Marke zu und entnimmt demselben, nachdem eine gleichförmige Lösung sich hergestellt hat, 10 Cubikcentimeter zur Bestimmung, versetzt sie mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung und lässt unter beständigem Umrühren aus der Burette so lange die Zehntelnormal-Natronlösung zutröpfeln, bis die farblose Flüssigkeit eben blassrosa gefärbt ist. Dieser Moment tritt ein, wenn 2 Wasserstoffatome der Phosphorsäure durch Natrium ersetzt sind, $H_3PO_4 + 2 NaOH = Na_2HPO_4$ und $2 H_2O$. Da das Moleculargewicht der Phosphorsäure, abgerundet durch die Zahl 98, ausgedrückt wird, so entsprechen jedem Cubikcentimeter Zehntelnormal-Natronlösung 4·9 Milligramme H_3PO_4, und da 100 Gewichtstheile der officinellen Säure 16·66 Procente Phosphorsäurehydrat enthalten sollen, so muss 1 Cubikcentimeter = 1·094 Gramm, der in den 10 Cubikcentimetern der Probeflüssigkeit vorhanden ist, 0·1822 Gramm H_3PO_4 enthalten, die 37·19 Cubikcentimeter Zehntelnormallauge zur Ueberführung in Na_2HPO_4 erfordern. acidimetrisch,

Die Pharmacopoe schreibt (vergl. Bd. III, pag. 12) die Gehaltsprobe der officinellen Säure derart vor, dass 3 Cubikcentimeter derselben mit 1 Gramme nach Vorschrift der Pharmacopoe.

frischgebranntem, also kohlensäurefreiem, Magnesiumoxyde, im Platintiegel zur Trockene verdampft und dann bis zum Glühen erhitzt werden sollen. Der unter Schwefelsäure erkaltete Rückstand soll um 0·660 Gramm an Gewicht zunehmen, sonach 1·660 Gramm wiegen. Diese Gehaltsprobe ist dem älteren Verfahren nachgebildet, nach dem man den Wassergehalt von Säuren zu ermitteln pflegte, nur ist statt frisch geglühtem Bleioxyd zweckmässiger Magnesiumoxyd gewählt worden, das auch bei längerem Erhitzen sein Gewicht nicht ändert, während das Bleioxyd durch Aufnahme von Sauerstoff in Mennige verwandelt wird und durch die dabei eintretende Gewichtsvermehrung einen Bestimmungsfehler für die Säure veranlasst. Ein stärkeres Glühen des Abdampfrückstandes ist übrigens nicht erforderlich, weil das Magnesiumhydroxyd ohnehin durch höhere Temperaturen leicht entwässert wird. Unerlässlich ist dagegen ein Ueberschuss von Magnesiumoxyd, damit die Bildung von normalem, phosphorsaurem Magnesiumoxyd gesichert und eine Verwandlung in Meta- oder Pyrophosphat verhindert werde. $3\,MgO + 2\,H_3PO_4 = Mg_3(PO_4)_2 + 3\,H_2O$ (in Gewichtstheilen 120 : 196). Aus der Gewichtszunahme des abgedampften und erhitzten Magnesiumoxyds lässt sich die Menge Orthophosphorsäure leicht berechnen. Die Gewichtszunahme ist durch das im Magnesiumphosphat enthaltene Anhydrid bedingt. Das Moleculargewicht des Phosphorsäureanhydrids, P_2O_5, ist 142; dasselbe entspricht 2 Molecülen Orthophosphorsäure = 196 Gewichtstheilen; beide verhalten sich also wie 142 : 196, und da $\frac{196}{142} = 1{\cdot}38$ ist, so hat man nur die gefundene Gewichtszunahme mit 1·38 zu multipliciren, um die ihr correspondirende Menge Orthophosphorsäure zu erhalten.

Prüfung auf die Reinheit.

Bei Prüfung der Phosphorsäure auf ihre Reinheit (vergl. Bd. III, pag. 12) ist darauf zu achten, dass die Säure farblos, wasserklar, geruchlos sei, beim Erhitzen auf Platinblech sich vollständig verflüchtige, ohne ein Leuchten von Phosphorwasserstoff oder eine Schwärzung zu zeigen. Letztere wird bei der aus Knochen dargestellten und mit Alkohol gereinigten Säure durch einen Gehalt an Aethylphosphorsäure verursacht. Beim Neutralisiren einer Probe mit Ammoniak darf keine Fällung — veranlasst durch Kieselerde, Thonerde, Eisen, Kalk, Magnesia — eintreten. Durch Schwefelwasserstoff darf keine Fällung erfolgen. Blei, Arsen etc. — Baryumnitratlösung darf keinen weissen Niederschlag oder eine sofortige Trübung in der sauren Lösung erzeugen. Weil der Phosphor meist schwefelhältig ist und die Schwefelsäure ihres hohen Siedepunktes wegen aus der Orthophosphorsäure nicht leicht durch Verdampfen zu entfernen ist, können geringe Spuren derselben, die sich durch allmälige Trübung kundgeben, nicht beanstandet werden. Ebensowenig sind Spuren von Eisen, welche beim Neutralisiren der Säure mit Ammoniak und nachfolgendem Zusatz von Schwefelammonium sich an einer grünen Färbung und Ausscheidung eines schwarzen Niederschlages kundgeben, zu beanstanden. Die Halogene Chlor, Brom, Jod oder deren Wasserstoffverbindungen können in der Phosphorsäure vorkommen, weil sie bei der Bereitung der Säure Verwendung finden. Da sie aber leichter flüchtig sind, lassen sie sich aus dem Präparate leicht entfernen, weshalb salpetersaure Silberlösung in demselben keine Trübung erzeugen darf. In Betreff des speciellen Nachweises von phosphoriger Säure, der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und des Arsens wurden bereits pag. 343 Weisungen gegeben. Aus Acidum phosphoricum glaciale und aus Knochen dargestellte Phosphorsäure enthält phosphorsaure Salze, insbesondere phosphorsaures Natrium. Um diese nachzuweisen, versetzt man etwa 5 Cubikcentimeter mit der fünffachen Wassermenge verdünnte Phosphorsäure mit essigsaurem Blei, so dass ein kleiner Ueberschuss des letzteren vorhanden ist, trennt den Niederschlag durch Filtration, entfernt aus dem Filtrate das überschüssige Blei mit Schwefelsäure und verdampft dann die vom Bleisulfat abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne. Bleibt ein Salzrückstand, so ist er nach dem Gange der qualitativen Analyse weiter zu untersuchen.

Acidum pyrogallicum. Brenzgallussäure. Moleculargewicht 126. $C_6H_3(OH)_3$.
Pyrogallolum. Pyrogallussäure. Trioxybenzol.

Die Pyrogallussäure ist ein Trioxybenzol (dreiatomiges Phenol) und findet sich im Buchenholzkreosot als Dimethyläther vor, ist isomer mit dem Phloroglucin und Oxyhydrochinon und wird aus der Gerbsäure, vortheilhafter aber aus der Gallussäure gewonnen, die sich beim Erhitzen für sich oder mit der zwei- bis dreifachen Menge Wasser auf 200—210° glatt auf in Kohlensäure und Pyrogallol zersetzt. $C_6H_2(OH)_3COOH = CO_2 + C_6H_3(OH)_3$. Bei der Behandlung der Gallussäure in einem Papin'schen Topfe aus Bronze mit der dreifachen Gewichtsmenge Wasser genügt ein halbstündiges Kochen. Die bei der Darstellung durch Verdampfen der wässerigen Lösung erhaltenen Krystalle bedürfen, um sie völlig rein zu erhalten, einer Destillation im Vacuum. Gewinnung.

Das Pyrogallol bildet weisse, glänzende Blättchen, welche bei 135° (nach anderen Angaben bei 115°) schmelzen und unter theilweiser Zersetzung bei 210° destilliren, in Wasser sich sehr leicht (1 : 1·7), weniger leicht in Alkohol und Aether lösen, schwer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich sind. Eigenschaften.

Die wässerige Lösung ist anfänglich farblos, schmeckt bitter, reagirt neutral, bräunt sich bald an der Luft und nimmt saure Reaction an. Sie reducirt Gold-, Silber- und Quecksilbersalze zu Metall, indem sie selbst zu Essigsäure und Oxalsäure zersetzt wird. Alkalische Lösungen absorbiren sehr rasch Sauerstoff und färben sich dunkel unter Entwicklung von Kohlenoxyd. Am wirksamsten ist eine Lösung von 0·25 Gramm Pyrogallol in 10 Cubikcentimetern Kalilauge vom specifischen Gewichte 1·050.

Salpetersäure oxydirt das Pyrogallol zu Oxalsäure und Kohlensäure. Salpetrige Säure wirkt gleichfalls darauf ein; die geringste Menge Pyrogallol in wässeriger Lösung wird durch die salpetrige Säure augenblicklich gebräunt, weshalb auch Pyrogallol als Reagens auf salpetrige Säure verwendet wird. In ätherischer Lösung bildet sich ein Nitroderivat. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt aus Pyrogallol Sulfonsäuren. Reactionen

Mit reinen, oxydfreien Eisenvitriollösungen wird in Pyrogallollösungen nur eine weisse Trübung erzeugt; enthalten sie geringe Mengen Eisenoxyd, so entsteht eine tief blaue Färbung. Bei Gegenwart von mehr Oxyd geht die Färbung bald in grün und zuletzt in roth über. Ferrisalze rufen in Pyrogallollösungen eine braune bis rothe Färbung hervor; setzt man verdünntes Kalkwasser bis zur Abstumpfung der sauren Reaction zu, so entsteht eine blaue bis violette Färbung.

Beim Zusammenreiben mit Brom bilden sich glänzende, gelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln von Tribromgallol, $C_6Br_3(HO)_3$. Wird Pyrogallol mit einer wässerigen Lösung von Natriumbicarbonat (1 : 20) erwärmt, so erhält man alsbald das Natriumsalz der Pyrogallolcarbonsäure, $C_6H_2(OH)_3COOH$, das, in kalter, concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit den geringsten Mengen Salpetersäure schön violette Färbungen erzeugt.

Die Pyrogallussäure wirkt, wegen ihrer grossen Begierde, Sauerstoff zu binden, giftig auf den Organismus ein, und zwar unter Symptomen, wie sie auch bei Phosphorvergiftungen beobachtet werden. Haut und Haare werden dauerhaft braun gefärbt.

Die Pyrogallussäure hat sehr schwache, saure Eigenschaften, treibt aus Carbonaten und selbst aus Bicarbonaten die Kohlensäure nicht aus, verbindet sich jedoch mit einigen Metalloxyden zu allerdings wenig constanten Verbindungen. Sie zeigt überhaupt ganz das Verhalten der Hydroxylderivate des Phenols und tauscht ihren Hydroxylwasserstoff leichter gegen Säure- und Alkoholradicale aus.

Die Pharmacopoe gibt (vergl. Band III, pag. 13) keine Qualitätsproben für dieses Präparat an. Dessen Reinheit gibt sich zunächst aus der farblosen Beschaffenheit der Krystalle kund, die in 2 Theilen Wasser leicht und vollkommen eine farb-

lose neutrale Lösung geben und beim Erhitzen ohne Rückstand sich verflüchtigen müssen.

Acidum salicylicum. Salicylsäure $C_6H_4(OH)COOH$. Moleculargewicht 138. Acidum ortho-oxybenzoicum. Orthooxybenzoësäure.

Von den drei isomeren Oxybenzoësäuren zeichnet sich nur die Salicylsäure durch ihre gährungshemmenden und antiseptischen Eigenschaften aus und ist daher allein in arzneilicher Anwendung. Die Para- und die Metaoxybenzoësäure unterscheiden sich von der Salicylsäure durch verschiedene Schmelzpunkte, verschiedene Löslichkeitsverhältnisse in Wasser und Chloroform und auch durch ihr Verhalten zu Eisenchloridlösungen, mit welchen die Salicylsäure eine violette, die Paraoxybenzoësäure eine gelbliche und die Metaoxybenzoësäure keine Färbung erzeugt. Die Ortho- und die Paraoxybenzoësäure sind übrigens in mancher Beziehung ähnlich, unterscheiden sich jedoch beträchtlich von der Metaoxybenzoësäure.

Die Salicylsäure erhielt ihren Namen von ihrer Entstehung aus dem in der Weide vorkommenden Glycosid-Salicyn, findet sich aber auch in mehreren Pflanzenfamilien fertig gebildet vor, so insbesondere in Gaultheria- und Spiraea-Arten. Man hatte dieselbe, bevor ihre synthetische Darstellung aus Phenolnatrium und Kohlensäure zum technischen Betriebe ausgebildet war, vorwiegend aus dem Wintergreenöl (von Gaultheria procumbens) gewonnen. Die in den Blüthen der Spiraea ulmaria nebst ihrem Aldehyd vorkommende Salicylsäure hatte man mit dem gegenwärtig wohl kaum mehr gebräuchlichen Namen Spirsäure bezeichnet.

Darstellung. Zur Darstellung der Salicylsäure aus Phenol wird zunächst Phenolnatrium durch Eindampfen äquivalenter Mengen von Phenol und starker Natronlauge unter thunlichster Verhinderung von Luftzutritt bis zur staubigen Trockene bereitet. Das Product wird in passenden Apparaten im Kohlensäurestrome erhitzt. Steigert man die Temperatur allmälig bis 200°, so destillirt dabei genau die Hälfte des Phenols, welches zur Darstellung des Phenolnatriums verwendet wurde, ab, die Kohlensäure wird rapid verschluckt; der Rückstand besteht aus sogenanntem basischem, salicylsaurem Natrium, d. h., es ist der Wasserstoff des Alkohols und des Säurehydroxyls durch Natrium ersetzt. $2C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_5OH + C_6H_4(ONa)COONa$.

Das auf solche Weise erzeugte Natronsalz wird in Wasser gelöst und durch Salzsäure zersetzt; die als Krystallbrei reichlich ausgeschiedene Salicylsäure reinigt man nach dem Abpressen durch Umkrystallisiren, auch durch Ueberführen in das Kalksalz und Zerlegen des letzteren. Die solcher Art gereinigte Salicylsäure wird schliesslich entweder durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser (Acidum salicylicum crystallisatum), oder durch Sublimation mittelst gespannter Wasserdämpfe (Acid. salicyl. sublimatum), oder durch Dialyse ihrer Lösung in verdünntem Alkohol (Acid. salicyl. dialysatum) weiter gereinigt. Die sublimirte Säure hält meist Phenol; als Acid. salicyl. praecipitatum kommt eine weniger gereinigte Salicylsäure in den Handel.

Wird Phenolkalium in gleicher Weise wie Phenolnatrium im Kohlensäurestrom behandelt, so ist höhere Temperatur nöthig, und es entsteht nebenbei auch die isomere Paroxybenzoësäure, und zwar in um so reichlicherem Masse, als die Temperatur gesteigert wird, so dass bei 222° fast ausschliesslich nur diese Säure entsteht.

Steigert man die Temperatur bis 360—380°, so entstehen aus dem basisch salicylsauren Natrium bei Einwirkung von Kohlensäure Phenoldi- und -tricarbonsäuren $C_6H_3OH(COOH)_2$ und $C_6H_2OH(COOH)_3$.

Durch Behandeln des Phenolnatriums im Autoclaven bei Abkühlung und unter Druck mit Kohlensäure lässt sich die ganze Menge des Phenol in Salicylsäure verwandeln.

Verwendet man bei der Salicylsäurefabrication kresolhältiges Phenol, so mischen sich dem Producte auch Kresolinsäuren bei, die wohl in Wasser noch schwerer als die Salicylsäure löslich sind, sich aber gegen Eisenlösungen wie letztere verhalten, und sich kaum von derselben qualitativ unterscheiden lassen.

Die Salicylsäure krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen Nadeln aus Alkohol und Aether in vierseitigen Prismen. Sie schmilzt bei 156°, beginnt jedoch schon im Wasserbade in feinen Nadeln zu sublimiren. Beim raschen Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure und Phenol. In 13 Theilen kochendem, in 444 Theilen Wasser von 15° löst sich ein Theil Salicylsäure. Die Lösung reagirt stark sauer, schmeckt nur wenig und nicht angenehm süsslich. In Alkohol und Aether löst sie sich leicht (1 : 2) auch in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, in warmem Glycerin, in Fetten und ätherischen Oelen. Manche Salzlösungen, wie essigsaures, phosphorsaures, borsaures Natrium, nehmen die Salicylsäure in beträchtlicher Menge auf, die antiseptische Wirkung der Salicylsäure wird jedoch durch diese Zusätze abgeschwächt. Der Geschmack derartiger borsäurehältiger Lösungen ist bitter. Concentrirte Schwefelsäure löst die reine Salicylsäure in der Kälte ohne oder nur mit schwachgelber Färbung und ohne Zersetzung, nach der Verdünnung mit Wasser scheidet sie sich unverändert aus. Rauchende Salpetersäure bildet Nitroproducte. Von kräftigen Oxydationsmitteln wird sie zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Wasserstoffsuperoxyd erzeugt bei vorsichtigem Zusatz in wässeriger Salicylsäurelösung, die überschüssiges Natriumcarbonat enthält, eine scharlachrothe Lösung. Eisenvitriollösung bewirkt in Salicylsäurelösung erst nach längerem Stehen eine violette Färbung, wogegen die geringsten Mengen von Salicylsäure und Eisenchlorid dieselbe sofort hervorrufen, die beim Schütteln mit Aether nicht in diesen übergeht; ein Ueberschuss von Mineralsäuren, Alcalicarbonaten, Borax, Natriumphosphat etc. hindert diese Reaction. Halogene führen die Salicylsäure in Substitutionsproducte über. Eigenschaften.

Die Salicylsäure bildet zwei Reihen von Salzen, sogenannt neutrale, die durch Austausch des Carboxylwasserstoffs gegen Metalle und basische, die durch gleichzeitigen Austausch dieses und des Hydroxylwasserstoffes entstehen. Die Alkalisalze krystallisiren, zersetzen sich aber in wässeriger Lösung unter Braunfärbung, erzeugen mit Silber- und Bleilösungen weisse Niederschläge. Die neutralen entstehen bei der Neutralisation der Salicylsäure mit den Carbonaten der betreffenden Metalle, die basischen bei Einwirkung von überschüssigen Hydroxyden der Alkalien oder der alkalischen Erden. Neben diesen kennt man auch sogenannte übersaure Salicylate, die Verbindungen gleicher Molecüle neutraler Salicylate mit Salicylsäure darstellen, übrigens schon beim Zusammenbringen mit Wasser zerfallen. Das salicylsaure Calcium ist in Wasser fast unlöslich und unterscheidet sich durch dieses Verhalten von den isomeren Oxybenzoësäuren, die lösliche Salze bilden. Salze.

Entsprechend ihrer Constitution zeigt die Salicylsäure die doppelte Function als Säure und zugleich als Alkohol, und bildet demnach gleichfalls zwei Reihen von Estern und Estersäuren, je nachdem nur der Alkoholhydroxylwasserstoff oder der Carboxylwasserstoff oder die Wasserstoffatome beider Hydroxyle durch Alkoholradicale ersetzt sind. Während jedoch die basischen Alkalisalze der Salicylsäure schon durch Kohlensäure zersetzt werden, zeichnen sich die correspondirenden Aether durch aussergewöhnliche Beständigkeit aus. Die normalen Aether der Salicylsäure gehen auf dem Wege der gewöhnlichen Aetherificirung durch Behandeln der Säure mit Salz- oder Schwefelsäure und eines Alkohols hervor. Die Aether der Salicylsäure geben mit Eisenchlorid violette Färbungen. Bei Behandlung der Salicylsäure mit Chlorüren der Säureradicale entstehen unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, Salicylestersäuren, indem der Wasserstoff des Alkoholhydroxyls durch das Säureradical ersetzt wird. Acetylchlorid CH_3COCl und Salicylsäure $C_6H_4OHCOOH$ geben HCl und Acetylosalicylsäure $C_6H_4(OCH_3CO)COOH$, die, bis 170° erhizt, in Essigsäureanhydrid und Disalicylsäure zerfällt, $2\,C_6H_4(OCH_3CO)COOH = H_3CCOOCOCH_3 + (C_6H_4)_2O(COOH)_2$.

Zur Erkennung der Salicylsäure und Unterscheidung von den ihr isomeren Oxybenzoësäuren, dient vorzüglich das oben erörterte Verhalten gegen Eisenoxydsalze, die leichte Löslichkeit in Chloroform, die Schwerlöslichkeit des Kalksalzes. Die Zersetzung in Phenol- und Carbolsäure beim Erhitzen, insbesondere mit Aetzkalk, ist bei allen drei Oxysäuren dasselbe.

Prüfung auf Reinheit. Bei der Prüfung der Salicylsäure auf ihre Eignung zum arzneilichen Gebrauche, ist insbesondere darauf zu achten, dass die farblosen Krystalle keinen Geruch nach Carbolsäure zeigen. Dieser wird besonders bemerkbar, wenn das längere Zeit verschlossene Standgefäss geöffnet wird. Die Krystalle müssen bei 156° schmelzen, und, auf dem Platinbleche erhitzt, sich verflüchtigen, ohne dass Verkohlung eintritt, oder ein feuerbeständiger Rückstand bleibt. In Chloroform müssen sie sich in grösserer Menge lösen; die alkoholische Lösung muss völlig klar sein und, über Schwefelsäure auf einem Uhrglase verdunstet, efflorescirende Krystallaggregate bilden, deren Spitzen nicht kugelig zusammengeschmolzen und auch nicht gefärbt sein dürfen, was der Fall ist, wenn das Präparat mit harzigen oder farbstoffhaltigen Substanzen verunreinigt ist. Werden einige Centigramme des Präparates in etwa 5 Cubikcentimeter reiner, concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, so soll eine farblose Lösung erhalten werden, indess wäre eine schwachgelbliche Färbung nicht zu beanstanden. Die Anwesenheit harzartiger Stoffe macht sich durch eine dunklere Färbung bemerklich. Wird eine Lösung der Salicylsäure in kohlensaurer Natriumlösung mit Aether geschüttelt, so soll nach dem Verdunsten des Aethers kein nach Carbolsäure riechender Rückstand bleiben. Eine weingeistige Salicylsäurelösung darf nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht gefällt werden.

Nachweis. Liegt die Aufgabe vor, Salicylsäure in Flüssigkeiten nachzuweisen, und geht es nicht an, diese direct mit Eisenchlorid zu prüfen, so schüttelt man das, wenn erforderlich, auf ein kleineres Volum eingedampfte, zuvor aber neutralisirte Untersuchungsobject nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Amylalkohol, oder mit Aether, oder mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Aether und Petroleumäther, trennt mittelst eines Scheidetrichters die wässerige Flüssigkeit, lässt den ätherischen Auszug verdunsten, nimmt den Rückstand in heissem Wasser oder in Alkohol auf und prüft die erhaltene filtrirte Lösung mit Eisenchlorid. Wurde Amylalkohol zur Lösung verwendet, so genügt es dieselbe mit Alkohol zu verdünnen, und direct die erhaltene Flüssigkeit mit Eisenchlorid zu prüfen. Der Zusatz von Eisenchlorid hat tropfenweise zu geschehen, weil durch einen Ueberschuss desselben die violette Färbung wieder zum Verschwinden gebracht wird.

Uebrigens ist auch zu beachten, dass verdünntere wässerige Lösungen von Salicylsäure sich zersetzen, und dass diese Zersetzung in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten rascher stattfindet, so, dass nach einiger Zeit und längerem Aufbewahren derartiger Salicylsäure hältiger Lösungen der Nachweis von Salicylsäure nicht mehr gelingt. In Flüssigkeiten, welche Alkohol und freie Säure enthalten, hält sich die Salicylsäure lange unzersetzt. Enthalten die Flüssigkeiten Bestandtheile, welche die Eisenreaction beeinträchtigen (vergl. oben), so müssen sie durch Ausschütteln mit den vorerwähnten Lösungsmitteln von denselben getrennt werden. Hiebei ist so zu verfahren, wie pag. 119 f. angegeben wurde.

Soll in Verbandsstoffen Salicylsäure nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden, so zieht man eine abgewogene Durchschnittsprobe (etwa 10 Gramme) mit Alkohol vollständig aus, wäscht den Rückstand mit Alkohol nach, verdunstet die alkoholische Lösung in einem gewogenen Becherglase zur Trockene, ermittelt dessen Gewicht und controlirt dieses durch eine acidimetrische Bestimmung, indem man den Trockenrückstand mit Spiritus zu einem bestimmten Volumen löst, von demselben eine abgemessene Menge mit der Zehntelnormal-Natronlösung neutralisirt, und Phenolphtaleïn als Indicator verwendet. Jedem Cubikcentimeter der verbrauchten Normalnatronlösung entsprechen 0·0138 Gramm Salicylsäure.

Salicylsaurer Phenyläther. Salol. $C_4H_4(OH)COOC_6H_5$.

Diese unter dem Namen Salol arzneilich angewendete Verbindung, welcher Darstellung. antipyretische und, äusserlich angewendet, antiseptische Eigenschaften zugeschrieben werden, auch als Ersatz für das Natrium salicylicum, vor dem es die Vortheile besitzt, dass es fast geschmacklos ist und keine unangenehmen Nebenwirkungen hervorruft, empfohlen wird, stellt man dar, indem äquivalente Mengen Natriumsalicylat und Natriumphenylat mit Phosphoroxychlorid längere Zeit auf 125° erhitzt werden. $2C_6H_4(OH)COONa + 2C_6H_5ONa + POCl_3 = 3NaCl + NaPO_3 + 2C_6H_4(OH)COOC_6H_5$. Nach Beendigung der Reaction wird das Product in Wasser eingetragen, in welchem sich das Chlornatrium und das phosphorigsaure Natrium lösen, während der gebildete salicylsaure Phenyläther sich unlöslich ausscheidet. Derselbe wird mit Wasser ausgesüsst, dann in Alkohol gelöst und umkrystallisirt. Diese Verbindung wird auch durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf das innige Gemisch von Natriumsalicylat und Phenylat zunächst in der Kälte, dann in der Wärme des Wasserbades erhalten, wobei sich Kohlensäure und Chlornatrium bildet, $C_6H_4(OH)COONa + C_6H_5ONa + COCl_2$ geben $2NaCl + CO_2 + C_6H_4(OH)COOC_6H_5$.

Das Salol bildet bei langsamer Krystallisation aus alkoholischer Lösung Eigenschaften. tafelförmige Krystalle, bei gestörter Krystallisation ein farbloses krystallinisches Pulver, von schwach aromatischem Geruche, ist in Wasser kaum löslich, geschmacklos, von neutraler Reaction; in vollkommen trockenem Zustande schmilzt es bei 42·5°, in Alkohol (1 : 10) ist es löslich, leichter in Aether (3 : 1), auch reichlich in Chloroform und in flüssiger Carbolsäure. Auf Platinblech erhitzt, verdampft es und verbrennt mit russender Flamme, ohne einen Rückstand zu lassen.

Unreines Salol hat einen dem Gaultherialöl ähnlichen Geruch. Schüttelt man 0·5 Gramm Salol mit 20 Cubikcentimeter Wasser und filtrirt rasch, so bringt ein Tropfen Eisenchlorid nur eine gelbe, bei unreinem Präparate aber eine blaue oder violette Färbung hervor. Das Verhalten des Salols in alkoholischer Lösung zu Eisenchlorid wird verschieden angegeben. Nach den Einen bringt eine derartige Lösung in Eisenchlorid nur eine Trübung, aber keine Färbung hervor, wogegen nach anderen Angaben die alkoholische Lösung durch Eisenvitriol violett in gleicher Weise gefärbt wird, wie freie Salicylsäure. Es sei daran erinnert, dass, wie oben angegeben, ein Ueberschuss von Eisenchlorid die Färbung aufhebt, also von der Art, wie die Reaction vorgenommen wird, der Erfolg der Reaction abhängt. Bromwasser scheidet aus alkoholischer Salollösung ein weisses krystallinisches Pulver von Monobromsalol aus, das in Aether und siedendem Alkohol sich löst, in Wasser unlöslich ist, bei 98·5° schmilzt. Wird Salol mit Natronlauge gekocht, so lässt sich in der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit Phenol und Salicylsäure nachweisen.

Methylparoxybenzoësäure. $C_6H_4(OCH_3)COOH$. **Anissäure.**

Diese Verbindung wird als Natriumverbindung gleichfalls anstatt dem Natriumsalicylat zur arzneilichen Anwendung empfohlen. Man erhält sie durch Erhitzen von basischem, paroxybenzoësaurem Kalium mit Jodmethyl und Zerlegen des Reactionsproductes mit Salzsäure. Früher hatte man diese als Anissäure bezeichnete Verbindung aus dem im Anis-, Fenchel- und Esdragonöl vorkommenden Anethol durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure dargestellt. Sie bildet farblose, bei 184° schmelzende, in heissem Wasser leichter, in Alkohol und Aether lösliche Prismen, und wird beim Erhitzen mit Aetzbaryt in Kohlensäure und Methylphenyläther $C_6H_5OCH_3$ gespalten.

Salicylsäure Naphtoläther. $C_6H_4(OH)COO(C_{10}H_7)$. **Betol.**

Das Betol wird entsprechend dem Salol aus Natriumsalicylat und β-Naphtolnatrium dargestellt, bildet ein weisses, geruchloses, krystallinisches, bei 95° schmelzendes Pulver, das in Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol und in Aether leicht löslich ist, in diesen Lösungen Eisenchlorid violett färbt, von concentrirter Schwefel-

säure mit gelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in braungrün übergeht, gelöst wird.

Acidum succinicum. Bernsteinsäure. $C_2H_4(COOH)_2$. Moleculargewicht 118.
Sal succini volatile. Aethylenbernsteinsäure. $HOOCCH_2CH_2COOH$.

Arzneiliche Anwendung findet nur die durch Erhitzen der Bernsteinabfälle auf dem Wege der trockenen Destillation gewonnene, mit dem empyreumatischen Oele durchtränkte Bernsteinsäure.

Structurverhältnisse. Von der Bernsteinsäure existiren zwei isomere Modificationen, die sich von einander dadurch unterscheiden, dass die eine zwei Carboxylgruppen an den Kohlenwasserstoff H_2CCH_2 gebunden enthält, während in der anderen der Kohlenwasserstoff H_3CCH die beiden Carboxylgruppen an dasselbe Kohlenstoffatom bindet. Da der Kohlenwasserstoff H_2CCH_2 die Bezeichnung Aethylen, der Kohlenwasserstoff H_3CCH dagegen die Bezeichnung Aethyliden trägt, unterscheidet man auch eine Aethylen- und eine Aethylidenbernsteinsäure, letzterer kommt die Formel zu: $H_3CCH{}^{COOH}_{COOH}$. Synthetisch lassen sich diese beiden Säuren aus den beiden Cyanpropionsäuren $(CN)CH_2CH_2COOH$ und $H_3CCH(CN)COOH$ darstellen, wenn man dieselben mit Salzsäure oder mit Kalilauge kocht. Im ersteren Falle entsteht Salmiak und die correspondirende Bernsteinsäure, im zweiten Falle Ammoniak und bernsteinsaures Alkali. Aus $CNCH_2CH_2COOH + HCl + 2H_2O$ entsteht $HOOCCH_2CH_2COOH + NH_4Cl$ und ebenso aus $H_3CCH(CN)COOH + 2KOH = H_3CCH{}^{COOK}_{COOK} + NH_3$.

Vorkommen. Die Aethylidenbernsteinsäure hat man bisher fertig gebildet in der Natur nicht gefunden, dagegen kommt die Aethylenbernsteinsäure in der Natur häufig vor. Sie findet sich im Bernstein bis zu 8 Procent, in Braunkohlen, in fossilem Holze, im Terpentin mehrerer Pinusarten, mit Basen verbunden in Lactuca-Arten, im Wermuth, im Chelidonium majus, Papaver somniferum, im Gerstenmalz, in den unreifen Trauben, auch im thierischen Organismus kommt sie sowohl in normalen Organen, als in pathologischen Exsudaten vor. Sie entsteht in kleiner Menge bei der alkoholischen Gährung, und bei Einwirkung von Fermenten, auf viele organische Säuren, Apfelsäure, Aconit-, Citron-, Weinsäure, Fumarsäure, Asparagin, Mannit etc.

Zur Darstellung dient der Bernstein und der apfelsaure Kalk.

Darstellung aus dem Bernstein; Für arzneiliche Zwecke destillirt man Bernsteinabfälle für sich oder nach vorgängiger Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, in eisernen oder kupfernen Retorten. Man erhält die Masse beim ruhigen Schmelzen. Es setzt sich hiebei die verflüchtigte Bernsteinsäure im Retortenhalse in Krusten ab, während nur ein kleiner Theil mit Wasser und theerartigen Massen — rohem Bernsteinöl — sich in der Vorlage sammelt. Der Retortenrückstand — Bernsteinkolophonium — findet zur Firnissbereitung Verwendung; das wässerige Destillat trennt man vom Bernsteinöl und gewinnt daraus durch Abdampfen die Bernsteinsäure. Die im Retortenhals abgelagerte krystallinische Säure bringt man entweder, wie sie ist, in den Handel, oder reinigt dieselbe durch Umkrystallisiren. Eine vollkommene Reinigung wird für den Arzneigebrauch nicht verlangt. Man bewirkt sie durch Kochen der rohen Säure mit Salpetersäure und Umkrystallisiren des beim Erkalten der salpetersauren Lösung erhaltenen Productes.

aus apfelsaurem Kalk. Aus dem apfelsauren Kalk gewinnt man die Bernsteinsäure, indem man denselben in Wasser vertheilt, mit zu einer Emulsion verriebenem faulen Käse etwa 5—6 Tage bei 30—40° stehen lässt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat.

Eigenschaften. Die Bernsteinsäure bildet, wenn rein, farb- und geruchlose, sauer schmeckende und reagirende, monokline Prismen, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Theilen, bei 100° in 1 Theil Wasser lösen, von Weingeist sind 10 Theile erforderlich; in reinem Aether ist die Bernsteinsäure wenig löslich, wiewohl sich beim Schütteln mit Aether, der wässerigen Lösung die Säure entziehen lässt.

In Petroleumäther, Chloroform, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, ist die Bernsteinsäure unlöslich. Bei 120—130° fängt dieselbe zu sublimiren an, rasch erhitzt schmilzt sie, kommt bei 235° unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe zum Sieden und zerfällt in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid. Gegenüber oxydirender Substanzen verhält sich die Bernsteinsäure sehr beständig, sie widersteht der Einwirkung der Salpetersäure und des Chlors. Brom wirkt bei Gegenwart von Wasser und höherem Druck und Temperatur ein und bildet Mono- und Bibrombernsteinsäure. Concentrirte Schwefelsäure greift die Bernsteinsäure nicht an. Wasserfreie Schwefelsäure erzeugt Sulfobernsteinsäure, $C_2H_3(SO_3H)(COOH)_2$; schmelzendes Aetzkali, essigsaures und kohlensaures Kalium.

Die Bernsteinsäure bildet als zweibasische Säure neutrale und saure Salze; von denselben sind nur die mit Alkalien gebildeten in Wasser löslich, die anderen lösen sich schwer oder gar nicht. Aus neutralen Eisenoxydsalzen fällt bernsteinsaures Alkali das Eisen vollständig als voluminösen, rothbraunen Niederschlag; ein Theil der Bernsteinsäure wird hiebei frei und bleibt in Lösung. Freie Bernsteinsäure erzeugt allerdings in neutralen Eisenoxydlösungen eine Fällung, dabei bleibt aber Eisenoxyd noch gelöst. Bernsteinsäurelösung wird weder durch Chlorcalcium, noch durch Kalkwasser gefällt, auch nicht nach der Neutralisation mit Ammoniak. Auf Zusatz von Alkohol entsteht ein voluminöser Niederschlag. Bleizuckerlösung bewirkt in der Auflösung von Bernsteinsäure oder eines bernsteinsauren Salzes eine in freier Bernsteinsäure und im grösseren Ueberschusse des Bleiacetats lösliche Fällung. Betreff der weiteren Erkennung und Unterscheidung vergl. pag. 112 und 116. Salze.

Die arzneilich verwendete Bernsteinsäure kann gelblich gefärbt sein und empyreumatischen Geruch zeigen, in Wasser gelöst, eine opalisirende Flüssigkeit geben. Sie muss jedoch erhitzt, sich vollständig verflüchtigen, ohne Kohle abzuscheiden, oder einen Aschenrückstand zu lassen. Mit Natronlauge erwärmt, darf sie kein Ammoniak entwickeln, Proben der wässerigen filtrirten Lösung dürfen weder durch Baryum- oder Silbernitrat, noch durch Schwefelwasserstoff, noch nach dem Uebersättigen mit Kalkwasser auch nicht beim Erwärmen getrübt werden, Apfelsäure, Oxalsäure, Weinsäure etc. Mit wenig Wasser ausgeschüttelte Bernsteinsäure darf im Filtrate mit Schwefelsäure und Eisenvitriol keine Salpetersäurereaction geben. Reinheitsgrad der officinellen Säure.

Acidum sulfuricum. Schwefelsäure. H_2SO_4. Moleculargewicht 98. **Acidum sulfuricum concentratum. Acidum sulfuricum dilutum.**

In den Apotheken ist nur die im Handel neben der englischen Schwefelsäure (Acidum sulf. anglicanum) und der rauchenden Schwefelsäure (Acidum sulf. fumans, Oleum Vitrioli) vorkommende rectificirte Schwefelsäure (Acidum sulf. purum s. rectificatum), und zwar in concentrirtem und verdünntem Zustande vorräthig zu halten.

Die Darstellung der reinen Schwefelsäure durch Destillation der käuflichen in Apotheken vorzunehmen, ist gegenwärtig wohl nicht mehr am Orte. Das erste Erforderniss, die Beschaffung einer rohen, arsenfreien Schwefelsäure, zu erfüllen, ist der Schwefelsäurefabrikant jedenfalls eher in der Lage, als der Apotheker, welcher bei der Beschaffung des Rohmateriales zunächst an die ihm nächstliegenden Bezugsquellen angewiesen ist. Ebenso verfügt eine Schwefelsäurefabrik, die sich nicht blos auf die Herstellung einer Kammersäure beschränkt, über geeignetere Einrichtungen und Destillationsapparate, als sich der Apotheker für seinen sehr beschränkten Bedarf im Stande halten kann.

Es kann daher die eingehendere Erörterung über die Gewinnung der rectificirten Schwefelsäure ebenso entfallen, wie die ausführliche Schilderung und Beschreibung der Erzeugung der englischen und der rauchenden Schwefelsäure. Es genügt, das fabriksmässige Verfahren nur insoweit zu erörtern, als erforderlich ist, um über die Beschaffenheit des Productes und die in demselben vorkommenden, durch die Fabricationsweise bedingten Beimengungen, Auskunft zu gewinnen.

Gewinnung der englischen Schwefelsäure in den Bleikammern.

Die Gewinnung der englischen Schwefelsäure geschieht in Bleikammern, in welchen die Dämpfe von Salpetersäure und der höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs, schweflige Säure, Wasser und Luft zusammentreffen; dabei wird die schweflige Säure durch Bindung von zwei Hydroxylen in Schwefelsäure verwandelt, die höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs zu Stickoxyd reducirt, welches jedoch bei Anwesenheit von Luft und Wasser wieder in die höheren Oxydationsstufen überführt wird, die ihrerseits abermals die Hydroxylirung der schwefligen Säure vermitteln. Welche dieser Verbindungen die Rolle des Hydroxylüberträgers an die schweflige Säure spielt, ob die Salpetersäure oder die salpetrige Säure, oder ob, wie wahrscheinlich beide, ist bisher noch nicht festgestellt. Jedenfalls spielt dabei die Nitrosulfonsäure, $SO_2(OH)ONO$, eine wichtige Rolle. In der That entstehen in den Bleikammern, wenn es an genügendem Wasserdampf fehlt, Krystalle dieser Säure (Bleikammerkrystalle), welche jedoch, wie mehr Dampf einströmt, wieder verschwinden, indem aus $SO_2(OH)ONO + HOH = SO_2(OH)_2$ und $NOOH$ entsteht, welch' letztere durch Abgabe des Hydroxyls in Stickoxyd verwandelt wird, das seinerseits durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in Stickstoffperoxyd und dieses wieder durch Aufnahme von Wasser in $HONO_2$ und $HONO$ übergeht. Aus $2NO + O_2$ wird N_2O_4 und aus diesem durch HOH Salpetersäure $HONO_2$ und salpetrige Säure $HONO$. Fehlt es an Sauerstoff, so hört die Hydroxylirung der schwefligen Säure auf, bei stetiger Zufuhr von Sauerstoff dagegen würde der Schwefelsäurebildungsprocess durch die anfänglich eingebrachte Menge Salpetersäure ununterbrochen vor sich gehen.

Die schweflige Säure wird den Bleikammern zugeführt entweder durch Verbrennung von Schwefel, oder durch Rösten der Schwefelkiese (Eisenkies, Kupferkies). Da beide Materialien, insbesondere die Kiese, häufig arsenhältig sind, geräth mit der schwefligen Säure zugleich arsenige Säure in die Bleikammern und dadurch in das fertige Product.

Da zum regelmässigen Verlauf des Processes eine bestimmte Wassermenge erforderlich ist, so kann auch in den Bleikammern nur Schwefelsäure von dem Wassergehalte erzeugt werden, bei dem die Bildung der Kammerkrystalle nicht constant wird. Erfahrungsmässig stockt der Process, wenn in den Kammern eine Säure erzeugt werden wollte, die ein höheres specifisches Gewicht als 1·55 und mehr als 64 Procente Schwefelsäurehydrat enthält. Eine solche Säure absorbirt auch die Oxyde des Stickstoffs und entzieht dieselben der Einwirkung der Luft und schwefligen Säure, wodurch gleichfalls dem Bildungsprocesse ein Ziel gesetzt wird.

Concentration der Kammersäure.

Die Concentration der Kammersäure erfolgt zunächst in Bleipfannen, bis sie auf 77 Procent gebracht ist; diese Pfannensäure besitzt das specifische Gewicht 1·75. Sie ist durch den während des Eindampfens eingefallenen Flugstaub braun gefärbt und wird als braunes Vitriolöl bezeichnet. Eine weitere Concentration würde das Blei rascher angreifen und lösen, weshalb die fortgesetzte Concentration der Säure in Glas- oder Platingeräthen bewerkstelligt werden muss; man bringt sie meist auf 1·83, selten bis 1·84 specifisches Gewicht. So dargestellt, kommt die Säure als englisches Vitriolöl in den Verkehr. Sie enthält stets schwefelsaures Blei, Oxydationsstufen des Stickstoffs, insbesondere Nitrosulfonsäure, schweflige Säure, kleine Mengen Eisen, arsenige oder Arsensäure, selenige Säure. Sie enthält bis 93 Procent Schwefelsäurehydrat und bildet auf 0° abgekühlt, Krystalle von der Zusammensetzung $SO_4H_2 + H_2O$.

Darstellung der rectificirten Säure;

Die reine Schwefelsäure muss durch Destillation aus dieser dargestellt werden. Mit Ausnahme von Arsen lassen sich die bezeichneten Verunreinigungen entfernen, wenn man bei der Destillation das erste übergehende Drittel für sich sammelt, dann die Vorlage wechselt und die Destillation bis fast zur Trockene fortsetzt. Sollte in Folge stärkerer Verunreinigung mit Salzen gegen Ende ein zu starkes, mit Aufspritzen verbundenes Stossen eintreten, so ist die Vorlage zu wechseln und

die Operation zu unterbrechen, weil unter solchen Umständen kein reines Präparat zu erhalten ist.

Die Nitrosulfonsäure lässt sich aus der concentrirten Schwefelsäure durch Erhitzen allein nicht vollständig entfernen; man setzt daher, um dies zu bewirken, reducirende Mittel, Zucker, Kleesäure oder kohlensaures Ammonium, der zu destillirenden Säure zu, letzteres zerfällt noch vor der Siedetemperatur der Schwefelsäure mit den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs in Wasser und elementaren Stickstoff.

Darstellung des rauchenden Vitriolöls.

Die rauchende Schwefelsäure, auch Nordhäuseröl, böhmisches Vitriolöl genannt, wird aus verwittertem und zugleich oxydirtem Eisenvitriol, oder aus den eingedampften Mutterlaugen, die bei Gewinnung des krystallisirten Eisenvitriols abfallen, gewonnen.

Der calcinirte Rückstand — Vitriolstein — besteht aus basisch schwefelsaurem Eisenoxyd und Eisenvitriol. Je weniger von letzterem in demselben enthalten ist, desto mehr Schwefelsäureanhydrid wird bei der Destillation erhalten. Das basische Ferrisulfat $Fe_2S_2O_9$ zerfällt beim Erhitzen in $2\,SO_3 + Fe_2O_3$, das Ferrosulfat dagegen wird in Eisenoxyd, schweflige Säure und Schwefelsäureanhydrid zerlegt, $2\,FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$, und da es stets Wasser zurückhält, wird auch zur Umwandlung des Anhydrids in Hydrat die Möglichkeit gegeben. In der Vorlage, in welche meist englische Schwefelsäure oder etwas Wasser gegeben wird, findet sich also schweflige Säure, Schwefelsäurehydrat und Schwefelsäureanhydrid. Der Gehalt an letzterer ist um so bedeutender, je vollkommener der Vitriolstein oxydirt war. Um eine an Anhydrid reichere Säure zu erhalten, beschickt man entweder die Vorlage mit rauchender Schwefelsäure oder man unterwirft diese selbst der Destillation und fängt das dabei erst entweichende Trioxyd in einem anderen Theile der rauchenden Säure auf.

Eigenschaften der rauchenden Säure.

Die rauchende Schwefelsäure ist eine ursprünglich farblose, durch eingefallenen Staub oder durch einen Gehalt an Selen aber meist braun oder grünbraun gefärbte, dicke, ölige Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1·86—1·89, stösst an der Luft weisse dichte Dämpfe aus und setzt, wenn abgekühlt, weisse Krystalle ab, die als aus gleichen Molecülen Schwefelsäurehydrat und -Anhydrid zusammengesetzt erscheinen, bei 35° schmelzen und beim Erhitzen leicht in ihre Componenten zerfallen. Man betrachtet sie als Dischwefelsäure $\left.\begin{matrix}HO\\O\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_4$; sie bildet sehr beständige Salze, die beim Erhitzen in neutrale Sulfate und Anhydrid zerfallen. Man kennt übrigens auch eine krystallinische Verbindung, die aus 3 Molecülen Schwefelsäurehydrat mit 1 Molecül Anhydrid $3\,H_2SO_4 + SO_3$ besteht und bei 26° schmilzt.

Darstellung des Schwefelsäurehydrats.

Reines Schwefelsäurehydrat $(HO)_2SO_2$ lässt sich durch Destillation nicht darstellen, möge man englische Schwefelsäure oder rauchendes Vitrolöl dazu verwenden. Das Destillat enthält stets etwas mehr Wasser, das etwa 1·5 Procente erreicht. Der Grund liegt darin, dass das Schwefelsäurehydrat beim Erhitzen anfängt, in Wasser und Schwefeltrioxyd SO_3 zu zerfallen, dass diese Zersetzung mit der Temperatur zunimmt und, wenn letztere bis 338° gestiegen ist, wobei die Säure kocht, nicht mehr Dämpfe von Anhydrid, sondern von einer Säure übergehen, die 98·4—98·8 Procente Hydrat enthalten. Kühlt man nun das Destillat einer bei 338° siedenden Säure auf 0° ab, so scheiden sich Krystalle von reinem Hydrat aus, die bei 10° schmelzen, geschmolzen aber und wieder abgekühlt nur dann zum Erstarren zu bringen sind, wenn man eine kleine Menge krystallisirter Säure zusetzt. Diese Säure hat das specifische Gewicht 1·854 bei 0° und 1·842 bei 15°, verglichen mit Wasser derselben Temperatur.

Verhalten der H_2SO_4 zu Wasser;

Wird Schwefelsäure mit Wasser gemischt, so tritt eine sehr heftige Erhitzung ein, zugleich findet eine bedeutende Contraction statt. Wegen der grossen Anziehung, welche die concentrirte Schwefelsäure auf Wasser ausübt, wird sie auch zum Trocknen von Gasen sowohl, als von festen und flüssigen Körpern benützt, indem man letztere in geschlossenen Räumen (Exsiccatoren) stehen lässt. Auf organische Körper

wirkt die concentrirte Schwefelsäure zerstörend, indem sie aus den Elementen derselben Wasser bildet und Kohle abscheidet. Diese Wasser entziehende und bildende Wirkung der Schwefelsäure findet ihre Grenze, wenn das Verhältniss von 1 Molecül Schwefelsäurehydrat und 2 Molecülen Wasser erreicht ist. Das specifische Gewicht der so verdünnten Säure ist 1·62. Während das reine Hydrat schon bei Temperaturen von 30—40° in Folge von Dissociation und Entwicklung von Schwefeltrioxyd schwach raucht, gibt die so weit verdünnte Säure beim Erhitzen bis 205° nichts als Wasser ab; erst von dieser Temperatur aufwärts stellt sich Dissotiation ein. In der Glühhitze zerfällt das Schwefelsäurehydrat in schweflige Säure, Wasser und Sauerstoff.

zu Metallen. Mit Metallen in Berührung, zeigt die Schwefelsäure ein verschiedenes Verhalten. Die meisten Metalle werden in Schwefelsäure gelöst und in Sulfate verwandelt. Ist die Säure mit Wasser verdünnt, so substituiren alle Metalle den Wasserstoff, welche die Eigenschaft haben, das Wasser in gewöhnlicher Temperatur oder in der Glühhitze zu zersetzen. Metalle, welchen diese Eigenschaft fehlt, werden von verdünnter Schwefelsäure entweder gar nicht angegriffen, z. B. Quecksilber, Silber, oder sie werden nur unter Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft in Sulfate verwandelt, Kupfer. Diese Metalle werden aber in Sulfate überführt, wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt werden. Dabei wird jedoch ein Theil der Schwefelsäure in schweflige Säure zersetzt. Die Schwefelsäure zersetzt übrigens auch alle Salze, die Säuren enthalten, welche entweder bei höherer Temperatur flüchtig oder in den vorhandenen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Salze. Als zweibasische Säure bildet die Schwefelsäure zwei Reihen von Salzen. Monaffine Metalle sind es, die neutrale und saure Salze bilden; von den biaffinen Metallen gebildete saure Salze sind unbeständig. Die saueren Alkalisulfate werden beim Erhitzen auf 200—300° in Pyrosulfate (Salze der Dischwefelsäure) verwandelt, die in der Rothgluth in Schwefelsäureanhydrid und neutrales Sulfat zerfallen. Einige biaffine und insbesondere die polyaffinen Metalle bilden auch basische schwefelsaure Salze, die meist in Wasser unlöslich sind. Von den normalen schwefelsauren Salzen sind die des Baryums, Strontiums und Bleies in Wasser nahezu unlöslich, die des Calciums, Silbers und Quecksilberoxyduls schwer löslich.

Reactionen. Die Reactionen, durch welche die Anwesenheit von freier oder gebundener Schwefelsäure erkennbar wird, sind folgende:

Concentrirte Schwefelsäure gibt sich neben ihren physikalischen Merkmalen vorzüglich dadurch zu erkennen, dass sie, mit Kupferspänen gekocht, schweflige Säure entwickelt, organische Substanzen verkohlt. Mit Wasser verdünnte Schwefelsäure muss im Platin- oder Porzellanschälchen eingedampft werden, um diese Erscheinungen hervorzurufen. Eine schwefelsäurehältige, selbst sehr verdünnte Lösung erzeugt, mag sie im freien oder an Basen gebundenen Zustande vorhanden sein, beim Zusatze von in Wasser gelösten Barytsalzen (Baryumnitrat oder Chlorbaryum) einen weissen Niederschlag, der sich auch in zugesetzter Säure (Salpetersäure oder Salzsäure) nicht löst. Entsteht der Niederschlag erst allmälig, so sind entweder nur Spuren von Schwefelsäure vorhanden oder dieselbe ist in sogenannt gepaarter Verbindung enthalten, z. B. als Aetherschwefelsäure, Glycerinschwefelsäure. Wird das Probeobject mit mehr Wasser verdünnt und gekocht, so findet dann gewöhnlich schon eine Zersetzung unter Fällung von schwefelsaurem Baryum statt. Führt dies nicht zum Ziele, so muss das Untersuchungsobject unter Zusatz von kohlensaurem Alkali zur Trockene verdunstet, der Rückstand stärker erhitzt und dann wieder im Wasser aufgenommen werden. In demselben kann nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure auch Schwefelwasserstoff oder Entwicklung schwefliger Säure sich bemerkbar machen, wenn beim Erhitzen Verkohlung eingetreten ist. In Wasser und Säuren unlösliche Sulfate werden durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Alkali oder vortheilhafter, weil vollständiger, durch Zusammenschmelzen mit der dreifachen Menge wasserfreien kohlensauren Natriums zerlegt. Die erhaltene alkalische Lösung

oder die in heissem Wasser aufgenommene Schmelze wird filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum auf vorhandene Schwefelsäure geprüft.

Liegt die Aufgabe vor, die Schwefelsäure gewichtsanalytisch quantitativ zu bestimmen, so wird die wässerige Lösung des abgewogenen Probeobjectes entsprechend mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure (oder, wenn man mit salpetersaurem Baryum die Fällung vornehmen will, mit Salpetersäure) angesäuert und Chlorbaryum in geringem Ueberschusse zugesetzt. Der erhaltene Niederschlag wird nach mehrstündigem Stehen auf einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Schwefelsäuremenge berechnet sich nach dem Ansatze 116·5 Gewichtstheile (genauer 232·68) schwefelsaures Baryum verhalten sich zu 49 Gewichtstheilen (genauer 97·82) Schwefelsäure, wie das Gewicht des erhaltenen Baryumsulfates zu x, d. h. der entsprechenden Menge Schwefelsäurehydrat. Wurde salpetersaures Baryum zur Fällung verwendet, so enthält der Niederschlag stets etwas salpetersaures Baryum eingemengt, weshalb nach dem Glühen der Niederschlag nochmals mit etwas Salzsäure und heissem Wasser ausgelaugt werden muss, bevor dessen Gewichtsbestimmung als richtig angesehen werden darf. Quantitative Bestimmung: gewichtsanalytisch;

Die Gehaltsbestimmung der freien Schwefelsäure wird auf volumetrischem Wege vorgenommen. Nach der Vorschrift der Pharmacopoe sollen 5 Cubikcentimeter der concentrirten Säure auf 500 Cubikcentimeter durch Zusatz von Wasser verdünnt werden und von dieser verdünnten Lösung 10 Cubikcentimeter mindestens 36 Cubikcentimeter der Zehntelnormal-Natronlösung zur Neutralisation erfordern. Da 1 Cubikcentimeter der acidimetrischen Lösung 0·0049 Gramme Schwefelsäurehydrat anzeigen, so werden durch 36 Cubikcentimeter derselben 0·1764 Gramme Schwefelsäure neutralisirt, die in den 10 Cubikcentimetern der verdünnten, sonach in 0·5 Cubikcentimetern der concentrirten Schwefelsäure vorhanden sein sollen. Das specifische Gewicht der officinellen Säure soll 1·84 sein, dem entsprechend wiegen 5 Cubikcentimeter derselben 9·2 Gramme und sind demnach in 10 Cubikcentimetern der auf 500 Cubikcentimeter verdünnten Schwefelsäure 0·184 Gramme der officinellen Säure enthalten. Diesen entsprechen nach der acidimetrischen Bestimmung 0·1764 Gramme Schwefelsäurehydrat, wornach sich der Procentgehalt (0·184 : 0·1764 = 100 : x =) zu 95·86 ergibt. Hiebei möge die Bemerkung gestattet sein, dass die Abmessung einer Flüssigkeit von so hohem specifischen Gewichte keineswegs so genau ausfallen kann, dass das abgemessene Volum mit dem aus dem specifischen Gewichte theoretisch abgeleiteten absoluten Gewicht in Wirklichkeit übereinstimmen kann, und dass es demnach zweckentsprechender ist, die volumetrische Gehaltsbestimmung an einer abgewogenen Menge vorzunehmen. volumetrisch.

Die officinelle verdünnte Säure soll in 100 Gewichtstheilen 16·66 Procente Schwefelsäurehydrat enthalten; 1 Cubikcentimeter (= 1·12 Gramm) soll durch 38·1 Cubikcentimeter Zehntel-Normalnatron neutralisirt werden, demnach (38·1 $\times$ 0·0049 =) 0·18669 Gramme Schwefelsäurehydrat enthalten; diesen entsprechen in der That (1·12 : 0·18669 = 100 : x =) 16·66 Procente. Als Indicator kann bei diesen volumetrischen Proben Lackmustinctur verwendet werden.

Die zur Verdünnung einer concentrirteren Säure auf einen geringeren Gehalt erforderliche Wassermenge wird nach den pag. 243 gegebenen Weisungen berechnet. Zur Verdünnung erforderliche Wassermenge.

Bei der Prüfung auf die Reinheit der Schwefelsäure (vergl. Band III, pag. 14) ist insbesondere auf die Anwesenheit jener Verunreinigungen Rücksicht zu nehmen, die durch die fabriksmässigen Darstellungsverfahren bedingt sind. Als die beachtenswerthesten sind zu nennen: Arsenige oder Arsensäure, Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes, schweflige Säure, Selen, Thallium, Blei, Eisen, Kupfer, alkalische Erden oder Alkalien, Chlorwasserstoff, Ammoniak, organische Substanzen. Reinheitsproben.

Als summarische Erkennungszeichen sind hervorzuheben: *a*) die Färbung der Säure; sie gestattet den Schluss auf die Gegenwart von verkohlten organischen Substanzen oder auf Selen. Wird eine Probe der gefärbten Säure beim Kochen farb-

los, so sind nur erstere vorhanden; erscheint auch noch nach dem Kochen die Säure bräunlichgrün oder gelbbraun gefärbt, so hat man Selen zu vermuthen. Giesst man eine selenhältige Säure in Wasser, so erscheint dasselbe röthlich gefärbt und es scheiden sich allmälig rothe Flocken ab. Nur concentrirte Schwefelsäuren können deshalb selenhältig sein. Setzt man der mit 2 Theilen Wasser verdünnten Schwefelsäure in Salzsäure gelöstes Zinnchlorür zu und erwärmt, so findet ebenfalls Ausscheidung von rothen Selenflocken statt.

b) Die Verdampfungsprobe; bleibt bei derselben ein Rückstand, so ist die Anwesenheit feuerbeständiger Basen nachgewiesen. Wird eine Probe mit 2 Theilen Wasser verdünnt und dann mit Schwefelwasserstoffwasser gemischt, so werden neben Arsen auch noch die in Säuren unlöslichen Schwefelmetalle angezeigt. Die nähere Prüfung auf Arsen ist, wie die Pharmacopoe vorschreibt, mit dem Marsh'schen Apparate vorzunehmen (vergl. pag. 268); damit jedoch diese genaue Resultate gebe, ist es vor Allem nöthig, die Probe mit Wasser auf's Sechsfache zu verdünnen, vorher aber die schweflige Säure oder salpetrige Säure daraus zu entfernen. Beiderlei Verunreinigungen können nebeneinander nicht vorkommen.

Die salpetrige Säure entfernt man durch Kochen der Probe nach Zusatz von etwas Zuckerpulver so lange, bis die geschwärzte Flüssigkeit farblos geworden ist. Die schweflige Säure wird durch Erhitzen zum Sieden vertrieben.

Ist durch Schwefelwasserstoff ein dunkler Niederschlag entstanden, so hat man insbesondere auf Blei, Thallium, Kupfer zu prüfen. Die beträchtlichste Verunreinigung ist stets die mit schwefelsaurem Blei, das aus der concentrirten Säure schon beim Verdünnen mit Wasser, noch mehr beim Vermischen der Säure mit der 3—5fachen Menge Alkohol, als weisser Niederschlag abgeschieden wird. Wird eine grössere Probe der Säure nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure geschüttelt, so bildet sich alsbald eine krystallinische Ausscheidung, wenn Blei, eine mehr flockige, wenn Thallium vorhanden ist. Fixirt man an einer Platinöse eine kleine Menge dieses Niederschlages und bringt sie in eine Wasserstoff- oder in eine nicht leuchtende Gasflamme, so erscheint, wenn Thallium vorhanden ist, der Saum der Flamme lebhaft grün gefärbt.

Um Kupfer nachzuweisen, müsste, da dasselbe sich nur in sehr geringen Mengen vorfindet, eine grössere Probe mit Wasser verdünnt, und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas die Fällung der anwesenden Metalle vorgenommen werden. Der erhaltene und auf einem Filter gesammelte Niederschlag ist mit kohlensaurem Ammoniak zunächst zu behandeln, um das Schwefelarsen zu lösen; der Rückstand wäre mit Salpetersäure zu oxydiren und die erhaltene Lösung nach den Grundsätzen der qualitativen Methode (pag. 98) zu prüfen. In gleicher Art ist die weitere Prüfung auf Eisen und Thonerde vorzunehmen.

d) Die Entfärbung der übermangansauren Kaliumlösung weist die Gegenwart reducirender Substanzen nach. Es kommen die Oxydationsstufen des Stickstoffs und die schweflige Säure in Betracht. War arsenige Säure gefunden, könnte auch diese bei der Entfärbung betheiligt sein. Die Oxydationsstufen des Stickstoffs werden durch Ueberschichten einer Eisenvitriollösung nachgewiesen (vergl. pag. 338); die schweflige Säure verräth sich, wenn in einer Proberöhre die zu prüfende Säure erwärmt und ein mit jodsäurehältigem Stückekleister bestrichenes Papier an die Mündung der Röhre gehalten wird. Es tritt in Folge Reduction der Jodsäure eine Blaufärbung des Kleisters ein.

e) Chlorwasserstoffsäure gehört zu den mehr zufälligen Verunreinigungen der Schwefelsäure. Sie verursacht an der Luft Nebelbildung, in der mit Wasser stärker verdünnten Säure Fällung von Silberlösungen.

f) Ammoniak kann von dem Reinigungsversuche, um salpetrige Säure aus dem Präparate zu entfernen, herkommen. Beim Uebersättigen der Säure mit Alkali wird dasselbe frei und bläut feuchtes Lackmus.

Acidum sulfurosum. Schweflige Säure. Schwefeldioxyd SO_2.

Das Verbrennungsproduct des Schwefels an der Luft, die schweflige Säure, ist seit den ältesten Zeiten bekannt, wurde, wie Homer erwähnt, schon damals als Räucherungsmittel benützt, als das es auch gegenwärtig noch ebenso, wie als Bleich- und Conservirungsmittel, Verwendung findet. Zur Beurtheilung der Schwefelmenge, die erforderlich ist, um einen Raum mit den Dämpfen der schwefligen Säure zu erfüllen, sei bemerkt, dass zur Erzeugung von 1 Cubikmeter schwefliger Säure, 1430 Gramme Schwefel nöthig sind und dass 1 Cubikmeter Luft so viel Sauerstoff enthält, als zur Oxydation von 296 Grammen Schwefel zu schwefliger Säure erforderlich wäre, dass indess die Verbrennung des Schwefels schon früher erlischt, als der Sauerstoff zur Gänze verzehrt ist.

Für Laboratoriumszwecke stellt man sich das Schwefeldioxyd, je nachdem man dasselbe mehr oder weniger mit anderen Gasen vermischt verwenden kann, entweder derart dar, dass man einen bis etwa zur Hälfte mit Kupferdrehspänen oder Quecksilber und mit concentrirter Schwefelsäure beschickten, mit einer Waschflasche verbundenen Kolben bis zur Gasentwicklung vorsichtig erhitzt, damit nicht ein Ueberschäumen eintrete. Das entwickelte Gas sammelt man je nach Bedarf in einem mit Quecksilber gefüllten Recipienten oder lässt es von kalt gehaltenem Wasser in einer Flasche absorbiren. Wendet man Quecksilber an, so geht der Zersetzungsprocess glatt vor sich, aus $2\,Hg + 2\,H_2SO_4$ bildet sich $Hg_2SO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$. Bei Anwendung von Kupfer wird der Process complicirter, indem sich neben Kupfersulfat auch Schwefelkupfer bildet. Kocht man 1 Theil Schwefelblumen mit 6 Theilen englischer Schwefelsäure, so entwickelt sich gleichfalls schweflige Säure $S + 2\,H_2SO_4 = 3\,SO_2 + 2\,H_2O$. Da die Einwirkung langsamer und bei einer Temperatur vor sich geht, bei welcher Schwefel verflüchtigt wird, ist es nöthig, als Entbindungsgefäss eine mit dem Halse nach aufwärts gerichtete und gleichfalls mit einer Waschflasche in Verbindung gesetzte Retorte anzuwenden, weil dadurch die Gefahr einer Verstopfung der Gasentbindungsröhre durch verflüchtigten Schwefel und das Ueberdestilliren von Schwefelsäure leichter vermieden wird. Darstellung.

Schwefelsäureanhydrid, sowie stärkeres Nordhäuseröl, lösen Schwefel mit brauner, grüner oder blauer Farbe, dabei bildet sich eine von R. Weber als Schwefelsesquioxyd S_2O_3 bezeichnete Verbindung, die, isolirt dargestellt, dem Malachit ähnliche, krystallinische Krusten bildet, welche langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen in Schwefeldioxyd und Schwefel zerfällt. Bei Darstellung dieser Verbindung mit Schwefelsäureanhydrid muss Vorsicht angewendet werden, weil die Reaction mit Wärmeentwicklung vorsichgeht, weshalb nur allmälig kleine Portionen Schwefelblumen zugesetzt werden dürfen; um die Dampfbildung des Schwefeltrioxyds zu verhindern, muss das Becherglas oder Kölbchen, in dem man die Reaction vornimmt, auf mindestens 12° abgekühlt sein. Ob dieses Verhalten nicht zur Darstellung von schwefliger Säure bei Anwendung von Nordhäuseröl praktisch verwerthbar sei, wäre der Prüfung werth.

Achtet man nicht darauf, eine mit Kohlensäure, Kohlenoxyd und Spuren von Kohlenwasserstoff verunreinigte schweflige Säure zu erhalten, so stellt man dieselbe derart her, dass man in einem Kolben Kohlengries mit so viel concentrirter Schwefelsäure übergiesst, dass ein dünner Brei entsteht, und wenn die Kohle von der Schwefelsäure durchtränkt ist, bis zur Gasentwicklung erhitzt. Auch bei diesem Verfahren muss das Gas durch eine Waschflasche geleitet werden. Beabsichtigt man die Darstellung einer wässerigen schwefligsauren Lösung, so ist es hiebei unvermeidlich, dass die zugleich mitentwickelten Gase, welche vom Wasser weniger absorbirt werden, schweflige Säure mit sich fortnehmen. Leitet man die aus der Absorptionsflasche entweichenden Gase in eine Auflösung von kohlensaurem Natrium, so erreicht man den doppelten Vortheil, den Arbeitsraum von schwefliger Säure frei zu halten

und nebenbei auch schwefligsaures Natrium zu gewinnen, das für manche Reactionszwecke Verwendung findet.

Eigenschaften. Die schweflige Säure in Gasform hat das specifische Gewicht 2·217, ist farblos, von eigenthümlichem, stechenden Geruch, und wird durch einen Druck von 3 Atmosphären, oder bei einer Temperatursverminderung auf —10⁰ in eine tropfbare Flüssigkeit verwandelt vom specifischen Gewichte 1·49 (Wasser = 1); begünstigt man die Verdampfung derselben durch einen raschen Luftstrom oder Verminderung des Druckes, so erniedrigt sich die Temperatur unter —50⁰, wobei ein Theil der flüssigen Säure zu weissen Flocken erstarrt. Vom Wasser wird die schweflige Säure in erheblicher Menge absorbirt; bei 15⁰ nimmt dasselbe 43 Volume schwefligsaures Gas auf, die Lösung zeigt das specifische Gewicht 1·046 und enthält etwa 9·5 Procent SO_2. Bei 0⁰ scheidet die gesättigte Lösung Krystalle aus, die bei 2⁰ schmelzen und wahrscheinlich die Zusammensetzung $(HO)_2SO + 14H_2O$ besitzen. Die wässerige Lösung der schwefligen Säure reagirt stark sauer auf blaues Lackmus, dunstet an der Luft schweflige Säure ab, nimmt aber auch Sauerstoff auf, und oxydirt sich zu Schwefelsäure.

Salze. Die schweflige Säure bildet neutrale und saure Salze. Das Schwefligsäurehydrat ist in reinem Zustande nicht dargestellt; ob ihr die Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{HO}SO$ entspricht, ist fraglich. In organischen, schweflige Säure haltenden Verbindungen zeigt sie ein Verhalten, demgemäss dieselbe als Hydrosäure, d. h. als Schwefelsäure aufzufassen wäre, in der ein Hydroxyl durch Wasserstoff substituirt ist, $SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{OH}$. Durch Digestition der wässerigen schwefligen Säure mit Zink bildet sich, ohne dass Gasentwicklung statt hat, das Zinksalz der hydroschwefligen Säure, welches stark reducirende und zugleich bleichende Eigenschaften besitzt.

Reactionen. Wirkt jedoch Zink bei Gegenwart von Schwefelsäure auf schweflige Säure ein, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff ($SO_2 + 6H = H_2S + 2H_2O$) neben Bildung von Wasser; es wird daher Bleipapier, das man über das Reagensglas hält, geschwärzt. Dieses Verhalten kann auch zum qualitativen Nachweise von schwefliger Säure benützt werden. Die schweflige Säure reducirt jodsaure Salze und macht daraus Jod frei, sowie aber überschüssige schweflige Säure mit dem freigewordenen Jod zusammentrifft, so wird Jodwasserstoff, und saures schwefelsaures Kalium gebildet; $2KJO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2KHSO_4 + J_2$, aber $J_2 + SO_2 + 2H_2O$ bilden $2HJ + H_2SO_4$. Da gerade dieses Verhalten häufig zum Nachweise auf schweflige Säure benützt wird, indem man auf jodsaures Kalium hältigen Stärkekleister schweflige Säure wirken lässt, so muss auf diese rückläufige Reaction Bedacht genommen werden. Die Bildung von Jodwasserstoff beim Zusammentreffen von freiem Jod (Chlor und Brom zeigen dasselbe Verhalten) mit wässeriger schwefliger Säure gibt ein bequemes Mittel an die Hand, die Menge der in einer Lösung enthaltenen schwefligen Säure titrimetrisch zu bestimmen.

Quantitative Bestimmung. Man stellt sich eine Jodlösung von bestimmtem Gehalte her (vergl. pag. 143), setzt einer abgemessenen oder abgewogenen Menge der schweflige Säure enthaltenden, stärker verdünnten, wässerigen Lösung Stärkekleister zu und lässt dann unter fortwährendem Umrühren solange Jodlösung aus einer Burette zufliessen, bis eine nicht mehr verschwindende blaue Färbung eintritt. Auch hier ist darauf zu achten, dass eine concentrirte Lösung von schwefliger Säure beim Zusammentreffen mit Jodwasserstoff die gebildete Schwefelsäure wieder in Jod und schweflige Säure zurückverwandelt ($H_2SO_4 + 2HJ = J_2 + H_2O + SO_3H_2$). Der Process verläuft nur titrimetrisch genau, wenn der Gehalt der Lösung an schwefliger Säure nicht über 0·05 Procente beträgt. Eine auf Zehntel-Normaljod gestellte Lösung zeigt mit jedem Cubikcentimeter 0·0032 Gramme schweflige Säure an.

Die schweflige Säure wirkt, abgesehen von den Sauerstoffverbindungen der Halogene und von der Salpetersäure (Chlor-Brom-Jodsäure), auch reducirend auf die Metallsäuren und Superoxyde; Bleisuperoxyd erglüht im schwefligsauren Gase und wird

in Bleisulfat verwandelt. Dagegen entziehen Zink, Eisen, Zinn der wässerigen Säure Sauerstoff unter Bildung von unterschwefligsaurem und schwefligsaurem Salz.

Die bleichenden Wirkungen der schwefligen Säure, insbesondere auf Pflanzenfarbstoffe, treten nur bei Gegenwart von Wasser auf, ganz analog dem Chlor, doch in Folge eines entgegengesetzten Processes. Chlor bindet Wasserstoff und oxydirt die Farbstoffe, wogegen die schweflige Säure reducirend wirkt, indem sie sich mit dem Sauerstoff des zersetzten Wassers verbindet und Schwefelsäure wird, wogegen der frei gewordene Wasserstoff mit dem Farbstoff eine farblose Verbindung bildet, die jedoch häufig wieder durch den Luftsauerstoff in die gefärbte Verbindung zurückverwandelt wird. Indigo wird durch Wasserstoffbindung in farbloses Indican verwandelt, jedoch durch den Sauerstoff der Luft wieder oxydirt und in Indigo zurückgeführt. Salpetersäure entfärbt auch Indigolösung, die Entfärbung ist jedoch bleibend, weil aus Indigo ein Oxydationsproduct, Isatin, entsteht. Bleichende Wirkung.

Die antiseptischen Wirkungen der schwefligen Säure beruhen auf der Eigenschaft, die Entwicklungsfähigkeit der Pilzsporen und der Fäulnissbacterien zu hemmen. Sie ist besonders geeignet, den Verwesungsgeruch von Leichen aufzuheben.

Acidum tannicum. Gerbsäure. $C_{14}H_{10}O_9$ Moleculargewicht = 322.. Tanninum. Gallusgerbsäure, Digallussäure.

Für die Darstellung der Gerbsäure enthielten die meisten Pharmacopoeen besondere, unter sich jedoch wenig übereinstimmende Vorschriften, welche Producte von abweichender Beschaffenheit ergaben. Im Wesentlichen ist die Gerbsäure eine anhydridartige Verbindung der Gallussäure, welcher wechselnde Mengen eines Glykosids — einer Verbindung der Digallussäure mit Traubenzucker — beigemengt sind. Ob dieses Glykosid schon in den gerbstoffhältigen Pflanzentheilen eine theilweise Spaltung erfährt oder ob eine solche Spaltung erst bei der Darstellung und Reinigung der Gerbsäure eintritt, ist unentschieden, aber nachgewiesen ist, dass die aus dem dargestellten Tannin abspaltbaren Zuckermengen je nach der Darstellung desselben wechselnde sind.

Die Gallusgerbsäure findet sich in den sogenannten kleinasiatischen (60 bis 70 Procente), aber auch in den chinesischen und japanischen Galläpfeln (etwa 70 Procente), sowie in den ungarischen Galläpfeln, den Knoppern (etwa 30 Procente). Auch im Sumach ist Gerbsäure enthalten.

Zur Darstellung der Gerbsäure dienen die kleinasiatischen oder die chinesischen Galläpfel. Dieselben werden zerkleinert und, nachdem sie Wasser angezogen haben, mit einem Gemische aus 4 Theilen Aether und 1 Theile Alkohol wiederholt ausgezogen. Die zusammengemischten und filtrirten Auszüge versetzt man mit einem Drittel ihres Volumens Wasser, schüttelt das Gemisch wiederholt durch und lässt es schliesslich absetzen und klären. Es bildet sich bei ruhigem Stehen eine specifisch schwerere Schichte, die aus einer Auflösung der Gerbsäure in Wasser besteht, in der dem Lösungsvermögen des Wassers entsprechende Mengen Aether zurückgehalten werden. Ueber derselben befindet sich eine leichtere, dunkel braungrün gefärbte, ätherische Schichte, welche neben kleineren Mengen Gerbsäure, Gallussäure, Chlorophyll, Harze und Fett in Lösung hält. Man trennt die wässerige Schichte mit einem Scheidetrichter und schüttelt dieselbe, um ein reineres Präparat zu erhalten, nochmals mit Aether aus. Nach erfolgter Klärung wird die wässerige Lösung bei mässiger Wärme zur Trockene verdunstet. Darstellung.

Aus den ätherischen Schichten gewinnt man durch Ausschütteln mit Wasser eine weitere Menge Gerbsäure, deren Reinheit jedoch geringer ist.

Die Gerbsäure bildet eine fast farblose oder schwach gelbliche, leicht zerreibliche, amorphe Masse von stark adstringirendem, jedoch nicht bitterem Geschmack. Am Lichte färbt sie sich selbst in verschlossenen Gefässen gelb bis braungelb; sie ist sehr hygroskopisch. Die im Wasserbade getrocknete Säure enthält noch immer Eigenschaften.

10—12 Procente Wasser. Das im Handel vorkommende, sogenannte lockere sowie das compacte Krystallotannin ist keineswegs krystallinisch, es verdankt dieses Aussehen nur der Art und Weise, wie es getrocknet wird. Zur Darstellung des lockeren, in blätterigen, schneeballenartigen Massen vorkommenden Krystallotannins versetzt man die syrupdicke Gerbsäurelösung mit wenig alkoholhältigem Aether, streicht sie sodann in dünnen Schichten auf Bleche und trocknet bei etwa 50° im mässig luftverdünnten Raume vollkommen aus. Das compacte Krystallotannin, das in Fäden oder gelblichbraunen Nadeln vorkommt, stellt man in einem doppelwandigen, mit Dampf zu heizenden, kesselförmigen Apparate dar, dessen Boden feine Oeffnungen besitzt. Das in diesen Apparat gebrachte und durch Erwärmen wieder erweichte Tannin wird durch diese Oeffnungen gepresst und spinnt sich zu langen Fäden aus, die von einem rotirenden Cylinder aufgewickelt werden.

Die Gerbsäure löst sich in ihrem gleichen Gewichtstheile Wasser zu einer klaren Flüssigkeit auf. Die Lösung reagirt sauer auf Lackmus, wird, der Luft ausgesetzt, durch Aufnahme von Sauerstoff dunkler gefärbt, enthält dann Gallussäure neben Zucker, zuweilen auch Ellagsäure $C_{14}H_8O_9$. Ist die wässerige Lösung nicht zu verdünnt, so scheidet sich auf Zusatz von Säuren, Schwefelsäure, Salzsäure (auch von Phosphorsäure, Weinsäure, Kleesäure, wenn die Lösung concentrirter ist), ferner von vielen Salzen (Chlornatrium, schwefelsaures und essigsaures Kalium etc.) Gerbsäure aus. In Folge von Schimmelbildung in den wässerigen Lösungen der Gerbsäure sowohl als ihrer Verbindungen, z. B. des gerbsauren Chinins, wird sie in Gallussäure verwandelt. In 90 procentigem Weingeist löst sich die Gerbsäure leicht (1 : 2), auch in Glycerin (1 : 8) und in Bittermandelöl in jedem Verhältnisse. In reinem Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther, in flüchtigen und fetten Oelen ist sie unlöslich.

Die Gallusgerbsäure zerfällt beim Erhitzen auf 210—215° in Pyrogallol (vgl. pag. 349) und in Melangallussäure, $C_6H_4O_2$. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie mit Kalilauge geht sie in Gallussäure über, durch concentrirte Schwefelsäure wird Rufigallussäure $C_{14}H_8O_8$ und Wasser gebildet. Oxydationsmittel, Braunstein, Chromsäure, Kaliumpermanganat zersetzen die Gerbsäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung nicht näher charakterisirter Verbindungen. Jod wird von wässerigen, gerbsauren Lösungen in beträchtlicher Menge zu einer rothbraun gefärbten Flüssigkeit aufgenommen, in welcher Stärkekleister nicht blau gefärbt wird. Auf Zusatz von Ammoniak tritt intensivere Rothfärbung auf. Dieselbe Färbung tritt auf, wenn selbst sehr verdünnten Gerbsäurelösungen Chlorwasser, Bromdampf und hierauf etwas Ammoniak oder Boraxlösung zugesetzt wurde. Die Färbung ist vorübergehend. Setzt man der mit Jodwasser bis zum Rothwerden versetzten, sehr verdünnten Gerbsäure Kalkwasser zu, so tritt blaue Färbung auf.

Constitution der Gerbsäure.

Wie bereits erörtert, ist die aus den Galläpfeln dargestellte Gerbsäure der Hauptmasse nach Digallussäure, der wechselnde Mengen Digallussäure-Glykosid beigemengt sind. Die Digallussäure ist aus 2 Molecülen Gallussäure unter Abscheidung von 1 Molecül Wasser hervorgegangen. $2\,C_7H_6O_5 - H_2O = C_{14}H_{10}O_9$. Aus dem Verhalten der Digallussäure sowohl als des Tannins zu Essigsäureanhydrid und aus der Zusammensetzung ihrer Salze ist anzunehmen, dass bei der Ausscheidung eines Molecüls Wasser einerseits das Hydroxyl des einen Gallussäuremolecüls, anderseits ein Wasserstoffatom des Carboxyls des anderen Säuremolecüls betheiligt sind und dass demnach die Constitution des Tannins wie der Digallussäure durch die Formel auszudrücken sei: $C_6H_2(OH)_3(CO)O(OH)_2C_6H_2COOH$, wornach sich dieselbe als einbasische, sechsatomige Säure darstellt. Es fungiren demnach fünf Hydroxyle als Alkohol-, ein Hydroxyl als an CO gebundenes Säurehydroxyl.

Salze.

Die Salze der Gerbsäure haben eine sehr wechselnde Zusammensetzung, indem nicht blos der Wasserstoff der Säure- sondern auch der Alkoholhydroxyle durch Metalle ersetzt wird. Sie sind sehr wenig beständig und leicht veränderlich, meist amorph; die Alkaliverbindungen ausgenommen schwer- oder unlöslich. Oxydfreie Eisenoxydul-

salze geben in sehr concentrirter gerbsaurer Lösung einen weissen, gallertartigen Niederschlag, der jedoch durch die geringste Spur Eisenoxyd, die in der Lösung enthalten ist oder entsteht, eine dunkelgrüne Färbung hervorruft. Eisenoxydlösungen geben einen blauschwarzen Niederschlag, bei grosser Verdünnung eine dunkelblaue Färbung, nach einiger Zeit entsteht in Folge von Reduction zu Eisenoxydul unter Abscheidung dunkler Flocken eine grüne Färbung. Eigenthümlich ist das Verhalten der Gerbsäure zu Brechweinstein: sie gibt einen weissen, gelatinösen Niederschlag, aber die Flüssigkeit enthält selbst beim Ueberschusse von Gerbsäure Antimonoxyd gelöst.

Die Auflösungen der meisten Pflanzenbasen, sowie die verschiedener Bitterstoffe werden durch Gerbsäure gefällt, desgleichen die Lösungen von Stärke, Eiweiss und Leim.

Als Erkennungsmittel, durch welche die Anwesenheit von Gerbsäure qualitativ nachweisbar wird, sind anzuführen: Das Verhalten zu Eisenoxydsalzen, mit welchen selbst bei grosser Verdünnung eine blaue Färbung erhalten wird. Diese Reaction gibt aber auch die Gallussäure, die jedoch mit Leimlösung keine Fällung erzeugt, wogegen Gerbsäure, im Ueberschusse auf Leimlösung einwirkend, namentlich bei Gegenwart von Kochsalz einen in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag hervorruft. Durch fettfreie, thierische Haut kann einer gerbsäurehältigen Flüssigkeit die Gerbsäure entzogen werden. Auch das vorerwähnte Verhalten der wässerigen Lösungen von Gerbsäure zu Chlorwasser, Jodwasser, Bromdampf kann als Reagens zum Nachweise von Gerbsäure benützt werden. **Reactionen.**

Bei der Prüfung der Gerbsäure ist vor Allem darauf zu sehen, dass sie mit Wasser eine klare, fast farblose Lösung gebe, die auch nach Zusatz einer gleichen Volummenge Alkohol klar bleibe und selbst nach Zusatz von Aether nicht getrübt werde, also keine fremden Beimengungen, Zucker, Gummi etc. enthalte und beim Verbrennen nur eine sehr geringe Spur von feuerbeständigen Salzen als Asche hinterlasse. **Reinheitsproben.**

Acidum gallicum. Gallussäure. Trioxybenzoësäure. $C_6H_2(OH)_3COOH + H_2O$.

Die Gallussäure hat eine beschränktere arzneiliche Verwendung. Sie wird stets aus der Gallusgerbsäure oder aus gerbsäurereichen Pflanzenstoffen dargestellt, wiewohl sie sich im Pflanzenreiche fertig gebildet vorfindet. Die Galläpfel, der Sumach, die Dividivi-Schoten, die Blätter der Bärentraube, die Wurzeln der Veratrumarten, von Colchicum autumnale, Punica granatum enthalten Gallussäure, die auch im chinesischen Thee und im Rothwein nachgewiesen worden ist.

Aus der Gallusgerbsäure entsteht sie beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, beim Gähren ihrer wässerigen Lösung, sowie beim Schimmeln derselben. **Darstellung.**

Behufs ihrer Darstellung kocht man 1 Theil rohen Tannins oder 2 Theile grob gepulverter Galläpfel mit 6 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) 15 Minuten lang, colirt die heisse Flüssigkeit und lässt sie 1—2 Tage stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden gesammelt und aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Lässt man grob gepulverte, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte Galläpfel, bei 20—30° unter jeweiligem Ersatz des verdunsteten Wassers einige Wochen stehen und kocht dann, wenn eine Probe, mit Leimlösung versetzt, nur mehr geringe Mengen Gerbsäure anzeigt, die Masse mit der 6—8 fachen Menge Wasser, so erhält man gleichfalls aus der heiss filtrirten Lösung beim Erkalten krystallisirte Gallussäure, die wie oben angegeben zu reinigen ist.

Die Gallussäure krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, seideglänzenden Nadeln, deren Krystallwasser bei 120° entweicht. Sie löst sich in 100 Theilen kaltem und in 3 Theilen siedendem Wasser, sehr reichlich in Alkohol, weniger in **Eigenschaften.**

Aether (1 : 40). Beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure und Pyrogallol (vergl. pag. 349). Die wässerige Lösung röthet Lackmus, schmeckt säuerlich, adstringirend, verhält sich zu Eisensalzen wie die Gerbsäure. In alkalischer Lösung erleidet die Gallussäure eine Oxydation, sie reducirt Gold- und Silberlösung. Concentrirte Salpetersäure bildet Oxalsäure. Beim Kochen mit nur wenig Arsensäure in weingeistiger Lösung wird Gallussäure in Gerbsäure verwandelt, desgleichen beim Erwärmen von Gallussäure mit Phosphoroxychlorid.

Salze. Die Salze der Gallussäure sind sehr wenig beständig, bei überschüssiger alkalischer Basis ziehen sie an der Luft Sauerstoff an, färben sich gelb, grün und braun. Als vierwerthige Monocarbonsäure tauscht sie entweder nur den Carboxylwasserstoff gegen Metalle aus, oder es findet auch Austausch des Wasserstoffs in den drei Hydroxylen statt, die im aromatischen Kerne enthalten sind. Die Salze mit alkalischer Basis werden aus alkoholischen Lösungen dargestellt. Das Ammoniumsalz wird in wässerigem Ammoniak an der Luft roth, zuletzt braun. Das Baryumsalz, aus Gallussäure und Barytwasser dargestellt, ist ein weisser, an der Luft blau werdender Niederschlag. Das ähnlich dargestellte Calciumsalz bildet dünne, blassgelbe Krusten.

Reactionen. Als unterscheidende Reactionen von Gallussäure und Tannin wäre zu erwähnen, dass Gallussäure beim Schütteln mit Cyankaliumlösung eine rothe Färbung erzeugt, dagegen Tannin keine Farbenreaction liefert. Die bei Tannin (pag. 364) angegebene Reaction mit Chlorwasser und Ammoniak tritt auch mit Gallussäure auf, indess ist die schön rothe Färbung bei letzterer nicht so deutlich. Tanninlösungen geben mit Chlorammonium nach Zusatz von Ammoniak einen weissen, rasch rothbraun werdenden Niederschlag. Gallussäure gibt bei gleicher Behandlung keinen Niederschlag, sondern nur eine rothe Färbung. Dieses unterscheidende Verhalten wird prägnanter, wenn man die Mischung von Chlorammonium und Ammoniak vorsichtig über die zu prüfende Lösung schichtet; man erkennt an der Berührungsstelle, selbst bei grosser Verdünnung gegen schwarzen Hintergrund, die weisse, durch Gerbsäure bewirkte Trübung, während Gallussäure einen meist grünlichen Ring bildet.

Acidum tartaricum. Weinsäure. $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$. Moleculargewicht 150. Rechtsweinsäure. Dioxybernsteinsäure. Weinsteinsäure.

Die Weinsäure steht in engen genetischen Beziehungen zur Bernsteinsäure, sie geht aus dieser hervor, indem 2 Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffs C_2H_4 durch Hydroxyle ersetzt werden, geht wieder in die Bernsteinsäure durch eine rückläufige Reaction über, bei der die Hydroxyle als Wasser ausgeschieden und durch H_2 ersetzt werden. Aus $\begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + 4$ Brom wird $\begin{array}{l} CHBrCOOH \\ | \\ CHBrCOOH \end{array} + 2\,HBr$ und aus der Bibrombernsteinsäure wird bei Einwirkung von Kaliumhydroxyd $2\,KBr$ und weinsaures Kalium gebildet: $\begin{array}{l} CHBrCOOH \\ | \\ CHBrCOOH \end{array} + 4\,KOH = 2\,KBr + \begin{array}{l} CHOHCOOK \\ | \\ CHOHCOOK \end{array} + 2\,H_2O$.

Aus Weinsäure und $4\,HJ$ entsteht wieder Bernsteinsäure, Jod und Wasser

$$\begin{array}{l} CHOH \\ | \\ CHOH \end{array} + 4\,HJ = \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + 4\,J + 2\,H_2O.$$

Von der Weinsäure sind vier, durch ihr verschiedenes optisches Verhalten und ihre Krystallformen unterscheidbare Modificationen bekannt, von welchen zwei sich optisch activ, eine rechtsdrehend, die andere linksdrehend zum polarisirten Lichte verhalten, wogegen zwei Modificationen optisch inactiv sind. Alle diese vier Modificationen lassen sich ineinander verwandeln und geben beim Erhitzen mit Jodwasserstoff dieselbe (Aethylen-) Bernsteinsäure.

In der Natur kommt nur die Rechtsweinsäure vor und gehört zu den verbreitetsten Pflanzensäuren. Die in jedem Weinstein sich vorfindenden kleinen Mengen

von Traubensäure scheinen erst durch Umwandlung von Weinsäure entstanden zu sein. Am reichlichsten findet sich die Weinsäure in den Weintrauben und in den Tamarinden. Sie entsteht auch neben Traubensäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke, Gummi, die verschiedenen Zuckerarten, Sorbin und anderen Stoffen.

Als Materiale zur Gewinnung der Weinsäure dient hauptsächlich der Weinstein, nebenbei die Weinhefe und Weintrester.

Bei der Darstellung der Weinsäure aus dem rohen Weinstein ist vor Allem durch eine Vorprobe der Gehalt der Waare an saurem, weinsaurem Kalium zu ermitteln, um darnach die Menge Schlemmkreide zu bestimmen, die zur Zerlegung des Weinsteins erforderlich ist; denn man darf die Neutralisation nicht vollständig mit Kreide herstellen, weil die im rohen Weinstein enthaltenen Magnesium-, Aluminium- und Eisensalze nicht zugleich mit dem weinsauren Kalk gefällt werden dürfen, sondern in Lösung erhalten bleiben sollen. Der rohe Weinstein wird zunächst in siedendem Wasser meist unter einem Druck von 3—7 Atmosphären gelöst, die geklärte Lösung sodann mit der erforderlichen Menge Schlämmkreide versetzt, wodurch aus den sauren, weinsaurem Kalium unter Entwicklung von Kohlensäure neutrales Kaliumtartrat und Calciumtartrat erzeugt werden, $2\,KC_4H_5O_6 + CaCO_3 = K_2C_4H_4O_6 + CaC_4H_4O_6 + H_2O + CO_2$. Um das in der Lösung enthaltene neutrale weinsaure Kalium gleichfalls als Calciumtartrat zu fällen, setzt man der Lösung eine entsprechende Menge Chlorcalcium (oder auch Calciumsulfat) zu, wodurch Calciumtartrat gefällt wird, während Chlorkalium (oder Kaliumsulfat) in Lösung bleibt ($K_2C_4H_4O_6 + CaCl_2 = 2\,KCl + CaC_4H_4O_6$). Das selbst in kochendem Wasser unlösliche Calciumtartrat wird von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen und dann mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) zersetzt. Um reine Weinsäure zu erhalten, muss auch von der Schwefelsäure die äquivalente Menge eingehalten werden, weil bei einem auch nur geringen Ueberschusse von Schwefelsäure das Präparat schwefelsäurehältig wird. Für technische Zwecke wird eine geringe Menge Schwefelsäure nicht beanstandet, und da Weinsäurelösungen bei Gegenwart freier Schwefelsäure leichter krystallisiren, so pflegt man zur Zerlegung des Calciumtartrats etwas mehr als die theoretisch berechnete Schwefelsäuremenge zu benützen. Die vom ausgefällten Calciumsulfat abfiltrirte weinsäurehältige Lösung wird in Vacuumpfannen bei Temperaturen, die nicht über 45° hinausgehen, eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle müssen mit Thierkohle entfärbt, durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Aus den eingedampften Mutterlaugen gewinnt man weitere, allerdings minder reine Krystallisationen. Der letzte Rest wird mit dem zu einer nachfolgenden Darstellung bestimmten Rohmateriale weiter verarbeitet. Die hiebei in Anwendung kommenden Gefässe sind entweder bleiausgeschlagene Holzkästen oder bleierne Pfannen. Darstellung.

Die Weinsäure bildet grosse, farblose, luftbeständige, geruchlose, monokline Prismen oder, wenn es aus Lösungen krystallisirt, die keine freie Schwefelsäure enthalten, ein körniges Pulver von stark saurem Geschmack, die sich bei 15° in 0·75 Theilen Wasser lösen. Die Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts ab, sie unterliegt sehr leicht der Schimmelbildung. Von 90 procentigem Alkohol lösen 2·5 Theile einen Theil Weinsäure; in reinem Aether ist die Weinsäure schwer löslich. Von gewöhnlichem Aether werden etwa 25—30 Theile zur Lösung von 1 Theil Weinsäure erfordert. Eigenschaften und chemisches Verhalten.

Eigenthümlich ist das Verhalten der Rechtsweinsäure beim Erhitzen. Bis 135—140° vorsichtig erhitzt, schmilzt die Weinsäure zu einer nach dem Erkalten nicht krystallisirbaren, durchsichtigen, sehr zerfliesslichen Masse von M e t a w e i n s ä u r e, die schon bei 120° schmilzt, auf 140—150° erhitzt Wasser abgibt und in eine unkrystallisirbare Verbindung, Diweinsäure $C_8H_{10}O_{11}$, übergeht; bei längerem Verweilen auf 180° entsteht Weinsäureanhydrid $C_4H_4O_5$ (oder $C_8H_8O_{10}$ Tartrelsäure), die ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver darstellt. Mit Wasser längere Zeit in Berührung, gehen alle diese drei Säuren wieder, wenn sie mit Wasser erwärmt werden,

rasch in die gewöhnliche Weinsäure zurück. Die Metaweinsäure dreht den polarisirten Lichtstrahl ebenfalls nach rechts.

Wird die Weinsäure mit einem Zehntel ihres Gewichtes Wasser auf 165° erhitzt, so geht sie grösseren Theils in Mesoweinsäure über, nebenbei entsteht Traubensäure. Bei 175° wird dagegen vorwiegend die letztere Säure gebildet. Beide Umsetzungsproducte sind optisch inactiv. Wird die Einwirkung der Wärme auf die Weinsäure bis 180° gesteigert, so tritt rasche Braunfärbung und Entwicklung von Kohlensäure und Sumpfgas ein. In der Retorte bleibt lockere Kohle, die Vorlage enthält sauren Theer, Ameisensäure, Essigsäure, Methylalkohol, Aldehyd, Aceton, Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ und Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$. Dabei wird auch der Geruch nach verbranntem Zucker wahrnehmbar.

Uebergiesst man Weinsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so löst sich dieselbe langsam auf, ohne jedoch in der Kälte merklich verändert zu werden; die Lösung entwickelt kein Gas und bleibt farblos, aber schon bei 50° tritt Braunfärbung, Entwicklung von Caramelgeruch, bei etwas gesteigerter Temperatur Schwärzung, Entwicklung von schwefliger Säure, Kohlensäure und Kohlenoxyd auf. Dieses Verhalten unterscheidet die Weinsäure von der Citronsäure. Selbstverständlich müssen bei dem Versuche Verunreinigungen, die zur Schwärzung Anlass geben können, fern gehalten sein.

Löst man gepulverte Weinsäure in der fünffachen Menge rauchender Salpetersäure und fügt allmälig concentrirte Schwefelsäure in gleichem Volumen zu, so scheidet sich eine kleisterähnliche Masse ab, die, zwischen Ziegelsteinen gepresst, weisse, glänzende Nadeln von Dinitroweinsäure $HOOC\,C_2H_2(ONO)_2)_2COOH$ liefert, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden kann, aber wenig beständig ist und in wässeriger Lösung unter Entwicklung von Kohlensäure und salpetriger Säure in Tartronsäure (Oxymalonsäure) $HOCOCN(OH)COOH$ zerfällt.

Von oxydirenden Substanzen wird die Weinsäure namentlich in der Wärme leicht zersetzt. Braunstein und Schwefelsäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat zerlegen sie in Wasser, Kohlensäure und Ameisensäure; schmelzendes Aetzkali bildet Essigsäure und Oxalsäure. Bei der Destillation mit Kalk entsteht Aceton, Benzol neben Wasserstoff, Wasser und Kohlensäure. Durch ammoniakale Silberlösung wird die Weinsäure unter Abscheidung von Silber zu Oxalsäure oxydirt.

Wird trockene Weinsäure mit Säurechloriden, z. B. Acetylchlorid, zusammen anhaltend erhitzt, so tritt sämmtlicher in den vier Hydroxylen enthaltene Wasserstoff mit dem Chlor in Verbindung, es bildet sich einerseits Salzsäure, anderseits wird Essigsäureanhydrid und Weinsäureanhydrid gebildet, indem die zwei an den Kohlenwasserstoff gebundenen Hydroxyle ihren Wasserstoff gegen das Radical der Essigsäure vertauscht haben. Aus $\begin{matrix} HOOCCH(OH) \\ HOOCCH(OH) \end{matrix}$ + $4(C_2H_4O)Cl$ entstehen $4HCl$ + $O\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}$ + $O\begin{matrix} OCCHO(C_2H_3O) \\ OCCHO(C_2H_3O) \end{matrix}$ Diacetylweinsäureanhydrid.

Da diese Reaction auch eintritt, wenn an Stelle der Weinsäure weinsaure Aether mit Säurechloriden in Gegenwirkung treten, so ist daraus zu erkennen, dass nicht der an die Carboxylgruppe gebundene Hydroxylwasserstoff substituirt wurde, sondern dass die Substitution des Wasserstoffes der an den Kohlenwasserstoff geknüpften Hydroxyle stattgefunden hat, dass somit die Weinsäure in sich die Function einer zweibasischen Säure und eines zweisäurigen Alkohols vereinigt, somit zur Gruppe der zweibasischen vieratomigen Säuren gehört, deren bestbekanntes Glied sie ist.

Die Weinsäure bildet neutrale und saure Salze, je nachdem ein oder beide Wasserstoffatome der Carboxylgruppe durch Metalle ersetzt sind. Auf dem gewöhnlichen Wege der Salzbildung werden in der Weinsäure nur die Carboxylwasserstoffe ersetzt, es sind indess auch Salze bekannt, in welchen der Wasserstoff der Alkoholhydroxyle durch Metalle vertreten wird.

Salze. Die weinsauren Salze lassen sich leicht aus den Oxyden und kohlensauren Salzen durch Auflösen in Weinsäure darstellen. Die in Weingeist gelöste Säure jedoch zersetzt, wenn nicht Wasser dazutritt, kein kohlensaures Salz, weil die weinsauren

Salze fast insgesammt in Alkohol unlöslich sind. Die Salze der Weinsäure krystallisiren leicht, die Krystalle derselben zeigen jedoch, wie die Krystalle der Rechtsweinsäure, Hemiëdrie, und zwar ist bei beiden die hemiëdrische Fläche rechts gelegen; auch die Salze lenken das polarisirte Licht nach rechts ab. Die neutralen Alkalisalze sind im Wasser leicht löslich, nur wenig aber die sauren weinsauren Salze des Kaliums und Ammoniums.

Die neutralen Salze der alkalischen Erden, der Erden und der schweren Metalle sind insgesammt in Wasser unlöslich, oder doch schwer löslich, werden aber durch freie Weinsäure, durch Essigsäure, sowie durch freie Mineralsäuren löslich. Die zweibasische Natur der Säure und ihre Vieratomigkeit ermöglicht auch die Bildung sogenannter Doppelsalze, von welchen alle, die als das eine Metall Alkali enthalten, in Wasser löslich sind. Aus solchen Lösungen werden selbst durch überschüssiges Alkali die schweren Metalloxyde nicht gefällt. Alle weinsauren Salze haben auch die Eigenschaft, in alkalischen Flüssigkeiten gelöst zu werden; eine Ausnahme machen die Quecksilbersalze und das Silbersalz, das sich in Ammoniak löst, aber beim Kochen reducirt wird. Beim Erhitzen entwickeln sie den Geruch nach verbranntem Zucker.

Durch Fermente unterliegen sie gleichfalls, wie die Weinsäure, leicht Veränderungen und reduciren dann die Fehling'sche Kupferlösung, die in Folge von Schimmelbildung gleichfalls beim Kochen für sich schon Reduction erleidet.

Von den isomeren Weinsäuren ist die Traubensäure, $r\,C_4H_6O_6 + l\,C_4H_6O_6 + 2\,aq$, zunächst von der Rechtsweinsäure leicht dadurch zu unterscheiden, dass sie und ihre Salze nicht hemiëdrische, sondern vollflächige Krystalle bilden, die optisch inactiv sind, und dass die Traubensäurekrystalle bei gelinder Wärme verwittern, indem sie Krystallwasser verlieren, während die Weinsäurekrystalle ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit bewahren. Die Traubensäure ist auch in Wasser schwerer löslich (bei 20^0 1 : 4·8), verträgt, wenn wasserfrei, eine Temperatur bis 200^0, ohne eine Veränderung zu erleiden, und wird durch concentrirte Jodwasserstoffsäure leichter als die Rechtsweinsäure in Aethylenbernsteinsäure verwandelt. Als Zwischenproduct tritt Apfelsäure auf. Von ihren Salzen ist insbesondere die Kalkverbindung durch geringere Löslichkeit ausgezeichnet. Lösungen traubensaurer Salze werden durch Gypswasser getrübt, was bei weinsauren Salzen nicht der Fall ist. Besonders bemerkenswerth ist die Neigung der Traubensäure und ihrer Salze, sich in zwei active Weinsäuren zu spalten, von denen die eine, mit der Rechtsweinsäure identisch, den polarisirten Lichtstrahl ebensoweit nach rechts ablenkt, als die andere diese Wirkung nach links ausübt, und damit ist auch das optisch inactive Verhalten der Traubensäure erklärt; sie ist eben eine Verbindung gleicher Molecüle beider Säuren und kann auch synthetisch dargestellt werden, wenn man äquivalente Mengen von Rechts- und Linksweinsäure zusammenmischt; unter merklicher Erwärmung tritt sofort die Ausscheidung von Traubensäure auf. Gleicher Erfolg wird bewirkt, wenn äquivalente Mengen von Salzen der Rechts- und Linksweinsäure mit einander zusammentreffen: es krystallisiren aus der gemeinschaftlichen Lösung traubensaure Salze heraus. Zerlegt wird die Traubensäure in ihre beiden Componenten, wenn man saures traubensaures Natrium mit Ammoniak neutralisirt und die Lösung langsam verdunsten lässt. Es bilden sich grosse rhombische Krystalle eines Doppelsalzes aus, welche wohl die Zusammensetzung des weinsauren Natrium Ammonium, $C_4H_4Na(NH_4)O_6 + 4\,H_2O$, zeigen, an denen jedoch bei aufmerksamer Betrachtung eine verschiedene Anordnung ihrer hemiëdrischen Flächen bemerkbar wird; die eine Hälfte der Krystalle zeigt rechts hemiëdrische Flächen, die andere Hälfte zeigt die hemiëdrische Fläche links. Scheidet man aus den beiderlei ausgelesenen Krystallen die Säure durch Herstellung eines Bleisalzes und Zersetzung dieses mit Schwefelwasserstoff ab, so erhält man von den auf der linken Seite abgestumpften Krystallen Linksweinsäure, aus den rechtsseitig hemiëdrischen Krystallen aber Rechtsweinsäure. Die Linksweinsäure ist in ihrem sonstigen Verhalten der Rechtsweinsäure völlig gleich, auch die Salze beider Säuren zeigen gleiche Löslichkeit und gleichen Wassergehalt, nur in Verbindung mit optisch-

Isomere Weinsäuren.

activen Alkaloiden, Chinin, Cinchonin, Strychnin etc. macht sich auch in diesen Beziehungen eine Verschiedenheit bemerkbar.

Traubensäurelösungen werden unter Einwirkung von Schimmelpilzen (Penicillum glaucum) in Gährung versetzt; zunächst tritt Spaltung in Rechts- und Linksweinsäure ein, sodann wird auch erstere zersetzt, während die Linksweinsäure nicht verändert wird.

Die Traubensäure entsteht neben Mesoweinsäure, wie bereits erwähnt, aus der Rechtsweinsäure, wenn diese auf 175° mit wenig Wasser erhitzt wird. Sie wird aber auch gebildet, und zwar sowohl bei der Oxydation von Lävulose, Mannit, Dulcit, Inulin, mit verdünnter Salpetersäure und von Fumarsäure mit Kaliumpermanganat; aber entsteht auch synthetisch beim Kochen von Glyoxal mit Blausäure und Salzsäure. Glyoxal $C_2H_2O_2 + 2HCN + 2HCl + 4H_2O = 2NH_4Cl + C_4H_6O_6$. Die in den Mutterlaugen von der Weinsäurefabrication vorkommenden Mengen Traubensäure scheinen durch Umwandlung der Weinsäure beim Eindampfen, namentlich bei Gegenwart von Thonerde, zu entstehen.

Die gleichfalls optisch inactive Mesoweinsäure entsteht zumeist neben der Traubensäure, der sie sehr ähnlich ist, wird aber nicht wie diese in active Weinsäuren gespalten, fällt auch Gypslösung nicht, bildet lange prismatische, leicht verwitternde Krystalle, die sich in 0·8 Theilen Wasser lösen.

Reactionen. Die Reactionen, durch welche die Gegenwart der Weinsäure für sich oder in ihren Salzen entdeckt werden kann, sind folgende (vergl. pag. 113):

Versetzt man eine Weinsäurelösung oder die mit Essigsäure stärker angesäuerte Lösung eines weinsauren Salzes mit Chlorkalium oder Kaliumnitrat- am zweckmässigsten aber mit Kaliumacetatlösung, so entsteht je nach der Verdünnung (die nicht 200 erreichen darf), entweder sofort oder nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag, dessen Bildung durch Schütteln oder Umrühren befördert wird, von saurem Kaliumtartrat, der in Aetzalkalien und Ammoniak leicht löslich ist, durch einen Ueberschuss von neutralem essigsaurem Kalium in neutrales Tartrat zum Theil verwandelt wird. Diese Umwandlung wird durch die Anwesenheit grösserer Mengen freier Essigsäure verhindert. Die Ausfällung der Weinsäure als Kaliumbitartrat erfolgt aus solchen essigsauren Lösungen vollständig, wenn der wässerigen Lösung die mehrfache Menge sehr concentrirten Alkohols zugefügt wird. Um in den in Wasser unlöslichen weinsauren Salzen die Weinsäure nachzuweisen, kocht man dieselben mit Kaliumcarbonatlösung, versetzt die filtrirte Flüssigkeit mit Essigsäure, dampft auf ein kleineres Volumen ein und fügt dann noch Essigsäure und Alkohol zu. Die Gegenwart von Borsäure hindert die Fällung der Weinsäure durch Kalisalze.

Ein zweites charakteristisches Merkmal zur Erkennung der Weinsäure ist in dem Verhalten der Kalkverbindung gegeben. Calciumchlorid, auch Gypslösung erzeugen in Lösungen der Weinsäure erst dann einen Niederschlag, wenn die Flüssigkeit neutralisirt wird. Kalkwasser erzeugt, bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, Calciumtartrat, das in Wasser fast unlöslich ist, in Essigsäure aber und in kohlensäurefreier Kali- oder Natronlauge gelöst wird. Kocht man die alkalische Lösung, so fällt bei nicht zu grosser Verdünnung das Calciumtartrat als eine gallertartige Masse heraus, die nach dem Erkalten sich wieder löst, beim neuerlichen Kochen wieder zum Vorschein kommt. In Ammoniaksalzen löst sich der weinsaure Kalk, es wird daher aus sauren Lösungen derselbe beim Neutralisiren mit Ammoniak nicht gefällt, nur nach langem Stehen scheiden sich Krystalle aus.

Essigsaures Blei fällt Bleitartrat, das in Ammoniak löslich ist. Silbernitrat gibt in neutralen Lösungen einen Niederschlag, der beim Kochen metallisches Silber ausscheidet.

Zur Unterscheidung der Weinsäure von der Citronsäure dient das Verhalten beider dieser Säuren zu Silbernitrat und zu concentrirter Schwefelsäure (vergl. pag. 316).

Reinheitsproben: Im Handel kommt die Weinsäure in zwei Sorten vor. Die eine entspricht den Anforderungen der Pharmacopoe (vergl. Bd. III, pag. 16). Sie muss vollkommen

farblose, trockene, luftbeständige Krystalle oder ein derartiges Pulver darstellen, das in seinem gleichen Gewicht Wasser und in der etwa dreifachen Menge 90procentigen Alkohols eine klare Lösung geben und auf dem Platinbleche eine kohlige, völlig verbrennbare Masse ausscheiden, dabei den Geruch nach verbranntem Zucker entwickeln soll. Von einem feuerbeständigen Rückstand dürfen nur sehr geringe Spuren vorhanden sein.

Eine sehr häufige Verunreinigung der Weinsäure ist die Schwefelsäure, die, wenn sie erheblicher ist, sich durch die feuchte Beschaffenheit, besonders an den Bruchflächen, erkennbar macht und, wenn man die Krystallkrusten zwischen Papier zerdrückt, letzteres benetzt. Im gepulverten Zustande klebt eine solche Säure an den Fingern. Wäscht man die Krystalle mit destillirtem Wasser ab, so erhält man eine Lösung, die mit salpetersaurem Baryum einen weissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag absetzt. Spuren von Kalk finden sich fast immer in der Weinsäure; ist ihre Menge etwas erheblich, so bleibt beim Auflösen der Weinsäure in verdünntem Alkohol ein ungelöster Rückstand. In der wässerigen Probelösung (1 : 5) erzeugt Oxalsäure, besonders wenn man die Probe nahezu mit Ammoniak neutralisirt, eine krystallinische Fällung.

Aus den zur Bereitung der Weinsäure verwendeten Gefässen können Metalle, Blei, Kupfer, Eisen, in Lösung kommen. Ueberschichtet man eine Lösung von etwa 3 Grammen Weinsäure in 6 Cubikcentimetern Wasser mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser, so macht sich alsbald an der Berührungsstelle beider Flüssigkeitsschichten eine braune Zone, bei erheblicher Verunreinigung eine alsbald auftretende flockige, schwarzbraune Fällung bemerkbar. Fügt man etwas mehr Schwefelwasserstoffwasser zu und schüttelt, so tritt in dem Flüssigkeitsgemische eine dunkle Färbung oder Fällung auf; kommt eine solche erst nach Zusatz von Ammoniak zu Stande, so wäre diese Reaction durch Eisen verursacht. Durch Schwefelsäure liesse sich die Anwesenheit von Blei minder bestimmt nachweisen, weil das Bleisulfat in der Weinsäure und ihren Salzen nicht unlöslich ist.

Bei der Darstellung der Weinsäure kommt statt Schwefelsäure auch Salzsäure in Verwendung. Man weist sie in der wässerigen Lösung durch Silbernitrat nach; der Niederschlag oder eine milchige Trübung wird bei Zusatz von Salpetersäure nicht behoben. Salpetersäure, die zur Entfärbung der Weinsäure verwendet wird, lässt sich entdecken, wenn in concentrirter Schwefelsäure gepulverte Weinsäure in der Kälte gelöst und dann ein Krystall von Eisenvitriol eingetragen wird. Er umgibt sich mit einer kastanienrothen Färbung. Mit wässeriger Eisenvitriollösung lässt sich die Probe nicht vornehmen, weil dabei eine Temperaturerhöhung eintritt, durch welche eine dunkle Färbung der Weinsäure erzeugt würde, die als Salpetersäurereaction gedeutet werden könnte. Traubensäure lässt sich in der Weinsäurelösung durch Gypswasser nachweisen; der ausgeschiedene Niederschlag löst sich, zum Unterschied von dem mit Oxalsäure bewirkten, in Essigsäure auf.

Cummulativ lässt sich die Reinheit der Weinsäure auf acidimetrischem Wege controliren. 1 Molecül Weinsäure = 150 Gewichtstheile neutralisiren 2 Molecüle Natriumhydroxyd. Löst man also 0·750 Gewichtstheile Weinsäure zu 100 Cubikcentimetern in reinem, destillirtem Wasser auf, so müssen 10 Cubikcentimeter dieser Lösung durch 40 Cubikcentimeter Zehntelnormal-Natronlösung bei Anwendung von Phenolphtalëin als Indicator neutralisirt werden (denn 150 : 80 = 75 : x = 40). Jede Abweichung nach oben oder unten im Bedarf der acidimetrischen Lösung lässt erkennen, dass die untersuchte Säure nicht reine Weinsäure, sondern auch saure Verbindungen von abweichendem Moleculargewichte enthält. Acidimetrische Probe.

Acidum valerianicum. Baldriansäure. C_4H_9COOH. Moleculargewicht 102. **Valeriansäure. Delphinsäure. Butylcarbonsäure.**

Von den vier theoretisch möglichen primären Amylalkoholen leiten sich ebenso viele Säuren der Formel $C_5H_{10}O_2$ ab, welche auch sämmtlich bekannt sind. Man

unterscheidet sie durch die Bezeichnung: Normale Valeriansäure; deren Structurformel ist: $H_3C(CH_2)_3COOH$.

Isovaleriansäure $(H_3C)_2CHCH_2COOH$
Methyläthylessigsäure $(CH_3)(CH_2)CH(CH_3)COOH$
Trimethylessigsäure $(CH_3)_3C\,COOH$.

Von diesen Säuren findet sich die Normalvaleriansäure in kleinen Mengen im Holzessig und entsteht bei der Zersetzung des normalen Cyanbutyls durch Kalilauge, bei der Spaltpilzgährung des Calciumacetats, bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung der Lävulinsäure. Die Isovaleriansäure kommt in Begleitung der optisch activen Methyläthylessigsäure in der Natur ziemlich verbreitet vor; sie wird durch Oxydation des Isoamylalkohols und durch Einwirkung von Kalilauge auf Cyanisobutyl dargestellt. Die Methyläthylessigsäure findet sich in wechselnden Mengen neben Isovaleriansäure im Thier- und Pflanzenreiche, entsteht beim Erhitzen der Methyläthyl-Malonsäure. Die Trimethylessigsäure endlich wird durch Einwirkung von Kalilauge auf Trimethylcarbincyanür $(CH_3)_3C\,Cy$ erhalten.

Darstellung der officinellen Säure aus: Die in arzneilicher Verwendung stehende Valeriansäure, wie sie aus der Baldrianwurzel oder aus dem Gährungsfuselöl bereitet wird, ist ein Gemenge von den vorgenannten Säuren, keineswegs ein einheitliches Product. Sie findet sich theils frei, theils in Salzen, theils in Form von Estern im Thier- und Pflanzenreich in ziemlich grosser Verbreitung. Im Thrane der Delphine und anderer Seethiere, sowie im Crotonöl ist sie an Glycerin gebunden. Sie entsteht auch bei der Oxydation vieler Fette, als Fäulnissproduct des Leims, der Albuminate etc.

der Baldrianwurzel; Bei Darstellung der Valeriansäure aus der Baldrianwurzel unterwirft man die zerkleinerte, zuvor mit verdünnter Natronlauge erwärmte, dann mit Phosphorsäure oder Schwefelsäure angesäuerte Wurzel, mit der fünffachen Wassermenge gemischt, der Destillation, bis 3 Theile abdestillirt sind, setzt dann dem Rückstande zweimal je 3 Theile Wasser zu und destillirt wieder je 3 Theile ab. Die gesammelten Destillate werden vom übergehenden ätherischen Oele befreit, dann mit Soda neutralisirt, beinahe zur Trockene verdunstet, der Abdampfrückstand mit Schwefelsäure zersetzt (6 Theile Salz, 5 Theile concentrirte Schwefelsäure und ebenso viel Wasser) und sodann abermals destillirt, so lange ölige Tropfen übergehen. Das Destillat besteht aus zwei Schichten: die obere, ölige, ist Valeriansäurehydrat, die untere, wässerige, enthält Valeriansäure neben Essigsäure und Ameisensäure gelöst. Um reine Säure zu gewinnen, müsste das Hydrat über Chlorcalcium entwässert und dann rectificirt werden. Die Ausbeute beträgt kaum 1 Procent der trockenen Wurzel.

Fuselöl. Aus Gährungsfuselöl wird die Valeriansäure dargestellt, indem man in eine tubulirte, mit einem Kühlapparat verbundene Retorte, welche 3 Theile Kaliumbichromat und 4 Theile Wasser enthält, allmälig ein Gemisch aus 1 Theil Fuselöl und 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure einträgt. Ist die erste heftige Einwirkung vorüber, so erwärmt man bis zum Sieden, so lange als noch der Geruch nach Valeraldehyd auftritt. Sind etwa 6 Theile Destillat gewonnen, so scheidet man die ölige Schichte, welche im Destillate auftritt und aus Valeraldehyd und valeriansaurem Amyläther besteht, ab, bringt sie in die Retorte, in welche noch 2 Theile Kaliumbichromat behufs Beschleunigung der Oxydation eingetragen wurden, zurück und destillirt neuerdings. Das gesammelte Destillat wird mit Soda neutralisirt und aus dem Salze die Valeriansäure abgeschieden.

Wesentliche Unterschiede zwischen der aus der Baldrianwurzel und aus dem Amylalkohol gewonnenen Baldriansäure bestehen nicht. Der überwiegendste Bestandtheil der aus Fuselöl gewonnenen Säure ist die optisch inactive Isovaleriansäure, der je nach Verlauf der Oxydation optisch active Methyläthylessigsäure in wechselnden Mengen beigemischt ist. Diese Mengen sind stets geringer, als in der aus der Baldrianwurzel dargestellten Säure vorkommen, die, wie erwähnt, auch noch kleine Mengen Ameisensäure, Essigsäure und Capronsäure enthält.

Die Baldriansäure ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Baldriangeruch und von ätzend saurem Geschmack, siedet, wenn völlig wasserfrei, bei 175° und besitzt bei 15° das specifische Gewicht 0·938. Arzneilich kommt nicht die reine Säure, sondern eine wasserhältige in Verwendung. Der Säuregehalt ist in den Pharmacopoeen nur insofern markirt, als er durch die vorgeschriebenen specifischen Gewichte und die Löslichkeit zum Ausdrucke kommt. Die vorgeschriebenen specifischen Gewichte liegen innerhalb 0·940—0·960; die Löslichkeit in Wasser soll sein 1 : 25 bis 1 : 30. Die Baldriansäure bildet mit 1 Molecül Wasser ein Hydrat, dessen specifisches Gewicht 0·945 bei 15° ist; sie löst sich in 25 Theilen Wasser, während die wasserfreie Säure 30 Theile zur Lösung erfordert. Hiezu ist jedoch zu bemerken, dass die Anwesenheit niederer Fettsäuren die Löslichkeit in Wasser erhöht. In Alkohol, Aether, ätherischen Oelen und insbesondere in Schwefelkohlenstoff löst sich die Valeriansäure sehr leicht auf, wenn sie wasserfrei ist. Eigenschaften.

Die valeriansauren Salze sind, frisch dargestellt, fast geruchlos, nehmen jedoch beim Aufbewahren an der Luft alsbald den Geruch der Valeriansäure an; in Wasser sind sie zumeist löslich; das valeriansaure Silber löst sich in grösseren Mengen kochenden Wassers. Die Salze der schweren Metalle werden beim Kochen in basische Salze verwandelt und dadurch unlöslich. Dies ist insbesondere beim valeriansauren Zink der Fall. Salze.

Die Reinheit der Valeriansäure ergibt sich zunächst aus ihrem physikalischen Verhalten, ihrer vollständigen Flüchtigkeit, ihrem specifischen Gewichte, das nicht über 0·955—0·960 sich erhöhen soll, und ihrer Löslichkeit in Wasser. Mit 25 Theilen Wasser geschüttelt, soll sie sich noch schwach getrübt zeigen. Bei Anwesenheit von Alkohol, Essigsäure, Buttersäure oder Wasser würde sie schon in weniger Wasser eine klare Lösung geben. Ein Gehalt von Valeraldehyd, von valeriansaurem Amyläther oder von höheren, in Wasser weniger löslichen fetten Säuren (Capronsäure etc.) würde sich durch eine ölige Ausscheidung, also geringere Löslichkeit, zu erkennen geben. Bei Sättigung des Präparates mit Ammoniak würde die ölige Ausscheidung verschwinden, wenn sie durch Capronsäure, dagegen bemerkbarer werden, wenn sie durch den Valeraldehyd oder den valeriansauren Aether verursacht ist. Reinheitsprobe.

Unter Beachtung der physikalischen Verhältnisse gibt auch die acidimetrische Prüfung über die Anwesenheit niederer fetter Säuren Aufschluss. 102 Gewichtstheile Valeriansäure nehmen dieselbe Menge Natriumhydroxyd, nämlich 40 Gewichtstheile, in Anspruch, wie 88 Gewichtstheile Buttersäure, 72 Gewichtstheile Propionsäure, 60 Gewichtstheile Essigsäure und 46 Gewichtstheile Ameisensäure zur Neutralisation erfordern. Würde man also eine abgewogene Menge Valeriansäure, z. B. 0·20 Gramm, mit 42 Cubikcentimetern Zehntelnormal-Natronlauge versetzen, so müsste, wenn Phenolphtalëin als Indicator benützt wird, bereits eine alkalische Reaction, d. h. Rosafärbung, in der Flüssigkeit eintreten, wenn das specifische Gewicht der untersuchten Probe zwischen 0·945 und 0·955 gelegen ist, die Probe also aus Valeriansäurehydrat (Moleculargewicht 120) bestand. Wäre das specifische Gewicht geringer als 0·945, so enthielte die Probe wasserfreie Valeriansäure, und in diesem Falle würden, wenn die Säure absolut reine Valeriansäure wäre, 51 Cubikcentimeter Zehntelnormal-Natronlauge zum Auftreten der Endreaction erforderlich sein. Diese Zahlen ergeben sich aus den Proportionen: 102 (Moleculargewicht der Valeriansäure) : 40 (Moleculargewicht von Natronhydrat, enthalten in 10 Cubikcentimetern der acidimetrischen Lösung) $= 0·520 : x = 0·20392$ Gramm oder 50·98, abgerundet 51 Cubikcentimeter, ferner aus: 120 (Moleculargewicht des Valeriansäurehydrats) $: 40 = 520 : x = 0·16733$ Gramm oder 41·83 Cubikcentimeter. Würde die zu prüfende Valeriansäure ein höheres specifisches Gewicht als 0·955 ausweisen, so wäre dasselbe entweder durch einen grösseren Wassergehalt bedingt — in diesem Falle würden weniger als 42 Cubikcentimeter der acidimetrischen Lösung zur Neutralisation erforderlich sein — oder das höhere specifische Gewicht ist durch beigemengte Acidimetrische Probe.

niederere Fettsäuren bedingt, und dann würden zur Herstellung der Neutralität 42 Cubikcentimeter Natronlösung nicht ausreichen.

Eine specielle Probe auf Ameisensäure und Essigsäure lässt sich derart vornehmen, dass man die mit Ammoniak neutralisirte Probe mit soviel verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, als noch eine Fällung von valeriansaurem Eisen eintritt. Die abfiltrirte Flüssigkeit zeigt, wenn Eisenchlorid im Ueberschusse zugesetzt war, eine Rothfärbung, oder es tritt im farblosen Filtrate diese Färbung auf Zusatz einiger Tropfen Eisenschlorid sofort ein.

B) Säurebildende Elemente.

Bromum. Brom. Atomgewicht 80.

Das elementare Brom hat eine beschränkte arzneiliche Verwendung und hat auch als Desinfectionsmittel nie recht Eingang gefunden; dagegen ist es in Verbindung mit Basen, insbesondere mit Alkalien, ein viel gebrauchtes und geschätztes Arzneimittel. Es findet sich an Natrium, Magnesium, Calcium gebunden, in Mineralwässern, im Meerwasser und in Seethieren und Seepflanzen, in Mutterlaugen von Salzsoolen, in den Salzlagern. Das meiste Brom des continentalen Verkehres liefern die Mutterlaugen der Abraumsalze von Stassfurt, in welchen Jod bisher nicht gefunden wurde. Behufs Gewinnung des Broms werden diese Laugen in Steinzeug- oder Sandsteinapparaten mit Chlor behandelt, welches das Brom frei macht, und mittelst eingeleiteter Wasserdämpfe zugleich in Vorlagen abgeführt und condensirt wird. Durch den nicht zu vermeidenden Ueberschuss von Chlor entsteht auch Chlorbrom, das seiner grösseren Flüchtigkeit wegen aus den Vorlagen grösseren Theils entweicht und in Flaschen, die mit Eisendrehspänen beschickt sind, zurückgehalten wird. Das in den ersteren Vorlagen gesammelte Brom wird behufs Beseitigung des demselben beigemengten Chlors und organischer Bromverbindungen, Bromoforms, Bromkohlenstoffs etc., über Bromeisen oder Bromkalium rectificirt. Völlig frei von Chlor lässt sich das Brom schwer darstellen: die Handelswaare enthält 3 Procente und darüber. Um chlorfreies Brom zu erhalten, sind wiederholte Rectificationen über gepulvertem Bromkalium erforderlich. Da Brombaryum in Weingeist löslich, Chlorbaryum unlöslich ist, so wendet man auch aus Alkohol krystallisirtes Brombaryum zur Darstellung von reinem Brom an, indem man dasselbe mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt. $BaBr_2 + MnO_2 + 2\,H_2SO_2 = BaSO_4 + MnSO_4 + Br_2 + 2\,HO_2$.

Gewinnung.

Das bei der Bromfabrication als Nebenproduct abfallende Bromeisen wird in Form einer teigigen Masse, die 65—75 Procente Brom enthält, als Materiale zur Bromentwicklung wegen der leichten und gefahrlosen Verpackung, die es zulässt, in Verkehr gebracht. Unter der Bezeichnung Bromum solidefactum werden aus Kieselguhr hergestellte Platten, die bis 75 Procente Brom aufgesaugt enthalten, zu Desinfectionszwecken empfohlen.

Eigenschaften.

Das Brom ist eine dunkelrothbraune Flüssigkeit von 2·97—2·99 specifischem Gewichte bei 15°, siedet bei 63° (nach Landolt bei 58°), verdampft aber bei jeder Temperatur unter Bildung eines gelbrothen Dampfes, riecht dem Chlor ähnlich, aber mehr widerlich. Bei —7·5 bis —8° erstarrt es. Enthält das Brom 3—4 Procente Chlor, so bleibt es noch bei —15° flüssig. In seinem chemischen Verhalten gleicht es dem Chlor, nur wirkt es mit schwächeren Affinitäten. Es bleicht Pflanzenfarbstoffe, zerstört viele organische Substanzen; in concentrirter Form auf die Haut gebracht, corrodirt es dieselbe und erzeugt schmerzhafte, schwer heilende Wunden; rasche Anwendung von Petroleum oder Paraffin wird dagegen empfohlen.

Mit Wasser bildet das Brom wie das Chlor ein Hydrat, wenn gesättigtes Bromwasser bis 0° abgekühlt wird. In 33 Theilen Wasser löst sich bei gewöhnlicher Temperatur 1 Theil Brom. Das Bromwasser bleicht Farbstoffe, lässt sich im

Dunkeln ohne Zersetzung aufbewahren; dem Lichte ausgesetzt, verliert sich dessen rothgelbe Farbe, indem unter Freiwerden von Sauerstoff Bromwasserstoff entsteht. An der Luft gibt das Bromwasser Brom ab. Verdünntes Bromwasser ist ein gutes Mittel gegen Mückenstiche und verdient als Gegenmittel bei Infectionen mit Leichengift Beachtung.

In Alkohol und Aether, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sich das Brom leicht auf. Die weingeistige und auch die ätherische Lösung entfärbt sich bei längerem Stehen, indem sich durch Substitution Bromwasserstoff und bromhältige Substitutionsproducte bilden. Stärkekleister wird durch Brom pomeranzengelb gefärbt.

Die meisten Metalle verbinden sich mit Brom und bilden Brommetalle. **Brommetalle.** Mit Metalloxyden und deren Hydroxyden, namentlich mit den alkalischen, entstehen neben Brommetall unterbromigsaure oder bromsaure Salze. Die Brommetalle sind meist schon bei geringer Hitze schmelzbar, bei höherer meist verdampfbar, und zwar leichter, als die correspondirenden Chlormetalle. Die Brommetalle sind in Wasser zumeist löslich. Unlöslich sind die Bromverbindungen des Kupfers, Bleies, Quecksilberoxyduls, Silbers. Chlor, concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure wirken zersetzend auf die Brommetalle. Auch unterchlorigsaure Salze, z. B. Chlorkalk, setzen das Brom in Freiheit.

Nachweis von Brom. Zum Nachweis von freiem Brom in Lösungen genügt es, eine Probe derselben mit Chloroform zu schütteln; das Brom wird mit brauner Farbe im Chloroform gelöst. Dieser Lösung entzieht man das Brom, nachdem die wässerige Lösung davon getrennt und die Chloroformlösung mit destillirtem Wasser gewaschen wurde, indem man letzterer etwas Natronlösung zusetzt, wodurch Entfärbung eintritt. Man dampft die alkalische Flüssigkeit zur Trockene ein, glüht schwach, um das bromsaure Natrium gleichfalls in Bromid zu verwandeln, löst nach dem Erkalten in Wasser, säuert mit Salpetersäure an und fällt mit Silbernitrat das Brom. Das erhaltene Bromsilber kann dann weiter geprüft (pag. 106) und auf etwa beigemengtes Brom oder Jod näher untersucht werden (pag. 115).

An Wasserstoff oder an Metalle gebundenes Brom wird zunächst durch Zusatz von wenig Chlorwasser oder unterchlorigsaurer Lösung frei gemacht und dann in gleicher Art geprüft. In Wasser unlösliche Brommetalle führt man zuvor durch Zusammenschmelzen mit Natriumcarbonat in lösliche Verbindungen über. **Bromverbindungen neben Chlor und Jod** Soll Chlor neben Brom nachgewiesen werden, so destillirt man zunächst die vollkommen trockene Substanz mit einer gleichen Menge gepulvertem Kaliumbichromat und der dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure. Das Destillat fängt man in verdünntem Barytwasser auf; es erscheint dasselbe farblos, wenn Brom (neben Jod) allein vorhanden war, dagegen gelb gefärbt, wenn die gelbbraunen oder braunrothen Dämpfe Chlorochromsäure enthielten, die beim Zusammentreffen mit der Barytlösung sich in chromsaures Baryum und Chlorbaryum umsetzten. Das abdestillirte Brom wird gleichfalls vom Barytwasser aufgenommen und in Brombaryum und bromsaures Baryum verwandelt. Die Processe verlaufen nach folgendem Schema: 1 Molecül Chlorochromsäure, CrO_2Cl_2, und 2 Molecüle Baryumhydroxyd, $2\,Ba(OH)_2$ bilden $BaCl_2 + H_2O + BaCrO_4$; 3 Molecüle Brom und 3 Molecüle Baryumhydroxyd aber geben $3\,H_2O + 2\,BaBr_2 + Ba(BrO_3)_2$. Das chromsaure Baryum ist in Wasser unlöslich und scheidet sich daher schon in der Vorlage als Niederschlag aus. Dieser wird abfiltrirt und das Filtrat, welches neben etwas überschüssigem Baryumhydroxyd noch Chlorbaryum, Brombaryum und Baryumbromat enthält, unter Zusatz von etwas Zucker oder Stärke zur Trockene verdampft und dann schwach geglüht, um das Bromat in Bromid zu reduciren. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol wiederholt ausgekocht, wodurch das Baryumbromid in Lösung geht. Das zurückbleibende Salz kann nur mehr Chlorbaryum sein. Man löst es in Wasser, fällt die Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Silbernitrat. Der gewaschene Niederschlag löst sich in kohlensaurem Ammonium. Versetzt man diese Lösung mit einigen Tropfen von Bromkaliumlösung, so entsteht in derselben ein gelblichweisser Niederschlag von

Bromsilber, womit der Nachweis, dass im kohlensauren Ammonium Chlorsilber enthalten war, geliefert ist.

Salpetrige Säure macht selbst bei Anwesenheit von etwas Salpetersäure aus Lösungen von Brommetallen das Brom nicht frei; dagegen entwickeln solche Lösungen, wenn sie mit concentrirter Salpetersäure erhitzt werden, Brom. Man kann ersteres Verhalten benützen, um Jod in Bromverbindungen nachzuweisen. Werden solchen Lösungen etwas salpetrigsaures Kalium und einige Tropfen verdünnte Salpetersäure zugesetzt, so scheidet sich vorhandenes Jod ab, das beim Schütteln mit Chloroform durch die violette Färbung sich kundgibt. In dem aus Stassfurt in den Handel gebrachten Brom findet sich kein Jod.

quantitativ. Die quantitative Bestimmung des Broms in den Bromiden wird gewichtsanalytisch mit salpetersaurem Silber in gleicher Weise ausgeführt, wie die des Chlor (pag. 326). Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlor und Brom erhält man ein Gemenge von Chlor- und Bromsilber. Um die relativen Mengen beider zu ermitteln, nimmt man ein bestimmtes Gewicht des Gemenges und erhitzt es in einem Strome von Chlorgas, wodurch das Brom frei gemacht und durch Chlor ersetzt wird, und zwar treten für je 79·75 Gewichtstheile Brom 35·37 Gewichtstheile Chlor ein, oder für einen Verlust von je $79{\cdot}75 - 35{\cdot}37 = 44{\cdot}38$ Gewichtstheilen waren 79·75 Gewichtstheile Brom vorhanden. Man findet daher die Menge des letzteren, wenn man den Gewichtsunterschied mit $\frac{79{\cdot}75}{44{\cdot}38} = 1{\cdot}797$ multiplicirt.

Hätte z. B. 1 Gramm des Gemenges von Chlor- und Bromsilber nach dem Erhitzen im Chlorstrom nur mehr 0·920 Gramm gewogen, somit der Gewichtsunterschied 0·08 Gramm betragen, so würde sich hieraus die im Gemische enthaltene Brommenge zu 0·143 Gramm berechnen ($0{\cdot}08 \times 0{\cdot}797 = 0{\cdot}143$).

Nachweis des Brom in Mineral- und Soolwässern. Um Brom in bromarmen Salzgemengen nachzuweisen, ist es zunächst nöthig, solche Lösungen möglichst zu concentriren, daraus die schwerer löslichen Salze durch Auskrystallisiren zu entfernen und die rückständige, mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemachte Lauge zur Trockene zu verdampfen. Der Rückstand wird mit 90 procentigem Alkohol ausgezogen, die erhaltene Lösung verdunstet, um den Alkohol zu entfernen, und dann in wenig Wasser aufgenommen. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von wenigen Tropfen Chlorwasser röthlichgelb gefärbt; die Färbung wandert beim Schütteln mit Chloroform in dieses über. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Jod muss dieses vorerst durch Zusatz von Eisenchloridlösung frei gemacht und in Chloroform aufgenommen werden. Die vom Chloroform getrennte Lösung ist sodann, wie eben angegeben, zu prüfen.

Bei Prüfung des Broms auf seine Reinheit ist neben dem Nachweise von Chlor und Jod noch auf die Anwesenheit von Salzen, von Bromoform und Bromkohlenstoff Bedacht zu nehmen. Letztere Substanzen bleiben beim freiwilligen Verdunsten des Broms auf einem Uhrglase als Rückstand. Lässt man einige Tropfen Brom in Ammoniak fallen, so scheiden sich unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Bromammonium ölige schwere Tropfen ab. Bromoform gibt sich durch den Geruch zu erkennen. Reines Brom gibt mit Ammoniak eine farblose, klare Lösung.

Die Bromwasserstoffsäure, Acidum hydrobromicum, HBr, lässt sich nicht Darstellung. in analoger Weise, wie die Salzsäure aus Brommetallen durch Zerlegen mit concentrirter Schwefelsäure darstellen, weil dabei beide unter Bildung von schwefliger Säure, freiem Brom und Wasser zersetzt werden. Eher gelingt diese Darstellung bei Anwendung von Phosphorsäure. Gewöhnlich stellt man die Bromwasserstoffsäure durch Einwirkung von Brom auf Phosphor bei Gegenwart von Wasser her: $5\,Br + P + 4\,H_2O = 5\,HBr + H_3PO_4$. Da die Einwirkung des Brom auf gelbem Phosphor unter Feuererscheinung und Verpuffung vor sich geht, so wendet man amorphen rothen Phosphor an, wobei jedoch auch noch mit Vorsicht vorzugehen ist. Man lässt das Brom aus einem mit Hahn versehenen Kugeltrichter tropfenweise auf den unter Wasser befindlichen Phosphor fliessen. Hat sich eine gewisse Menge von Brom-

wasserstoffsäure gebildet, so erfolgt die weitere Einwirkung ruhiger. Zuletzt darf gelinde erwärmt werden.

Ist die so gewonnene wässerige Bromwasserstoffsäure durch freies Brom gelblich gefärbt, so entfernt man dasselbe entweder durch Erwärmen oder durch Schütteln mit wenig amorphem Phosphor; man trennt sodann die wässerige Lösung von dem überschüssig vorhandenen Phosphor und unterwirft erstere der Destillation, um sie von den Sauerstoffverbindungen des Phosphors zu reinigen.

Wird die Einwirkung auf Brom und Phosphor bei Gegenwart von wenig Wasser vorgenommen, so erhält man gasförmige Bromwasserstoffsäure als farbloses Gas von stechendem Geruch und stark saurem Geschmack, das an der Luft durch Aufnahme der Feuchtigkeit dichte, schwere Nebel bildet, von Wasser rasch absorbirt wird, Alkohol unter Wärmeentwicklung in Bromäthyl verwandelt. Eigenschaften.

Die wässerige Bromwasserstoffsäure raucht in concentrirtem Zustande gleichfalls an der Luft und zeigt, bei 0^0 gesättigt, das specifische Gewicht 1·78, enthält in einem Cubikcentimeter 1·46 Gramm HBr. Sie zeigt bei der Destillation das ähnliche Verhalten, wie die Chlorwasserstoffsäure. Unterwirft man wässerige Bromwasserstoffsäure der Destillation, so entweicht anfänglich vorwiegend Wasser, wird dadurch stets concentrirter, bis sie endlich bei $124—126^0$ siedet, ein specifisches Gewicht von 1·48—1·49 hat und 46·83—48·17 HBr enthält. Indess gilt dieses Verhalten nur für die gewöhnlichen Verhältnisse des Luftdrucks.

Die wässerige Bromwasserstoffsäure löst Brom leichter auf, als das reine Wasser; am Lichte wird sie bei Luftzutritt theilweise oxydirt und dadurch Brom frei. Chlor, Salpetersäure, concentrirte Schwefelsäure, Bromsäure, die Hyperoxyde und die Metallsäuren zersetzen sie unter Abscheidung von Brom. Mit überschüssigem Chlor wird Chlorbrom gebildet.

Der Gehalt der wässerigen Bromwasserstoffsäure an HBr lässt sich durch die acidimetrische Probe leicht ermitteln. Jedes Cubikcentimeter der Zehntelnormal-Natronlösung zeigt 0·0081 Gramm HBr an.

Chlorum. Chlor. Atomgewicht 35·5. **Aqua Chlori. Chlorum solutum. Chlorwasser.**

Das elementare Chlor findet theils in gasförmigem Zustande als Desinfectionsmittel, theils in Wasser absorbirt, als sogenannte Chlorina liquida arzneiliche Anwendung.

Abgesehen von den in der Grossindustrie geübten Methoden der Chlorbereitung kommt für pharmaceutische Zwecke nur die Darstellung des Chlors im Kleinen zu erörtern. Die älteste und zugleich gebräuchlichste Methode beruht auf dem Verhalten des Chlorwasserstoffs zu Metallhyperoxyden, insbesondere zu dem in der Natur vorkommenden Manganhyperoxyd, dem Braunstein. Werden 4 Molecüle HCl mit 1 Molecül MnO_2 in Gegenwirkung gebracht, so entsteht bei gelinder Wärme freies Chlor, Manganchlorür und Wasser, $MnO_2 + 4HCl = Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$. Die Reaction erfolgt indess in zwei Phasen; anfänglich wird nur Wasser und die dem Mangansuperoxyd entsprechende Chlorverbindung des Mangans, das Mangansuperchlorid, $MnCl_4$, gebildet, welches jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher in der Wärme in Manganchlorür und freies Chlor zerfällt.

Da bei diesem Processe nur aus der Hälfte von der angewendeten Salzsäure freies Chlor entsteht, die andere Hälfte von Mangan gebunden bleibt, so kann, um auch diesen Antheil in Chlor zu verwandeln, dem Gemische Schwefelsäure zugesetzt werden, wodurch an Stelle von Chlormangan schwefelsaures Mangan gebildet wird, $MnO_2 + 2HCl + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2Cl + 2H_2O$.

An Stelle der Salzsäure ist es jedoch bei diesem Verfahren ebenso gerechtfertigt, von vorneweg das Chlornatrium zu verwenden, aus welchem die Salzsäure gewonnen wird. $MnO_2 + 2NaCl + 3H_2SO_4 = MnSO_4 + 2(NaHSO_4) + Cl_2 + 2H_2O$. Nur

muss die Menge der Schwefelsäure so gross genommen werden, als zur Bildung von saurem Natriumsulfat erforderlich ist. Gewöhnlich verwendet man 4 Theile Kochsalz, 3 Theile Braunstein und 8 Theile concentrirter Schwefelsäure, die mit ihrem halben Gewichte Wasser verdünnt ist.

Bereitung des Chlorwassers nach Vorschrift der Pharmacopoe; Nach Vorschrift der Pharmacopoe ist zur Entwicklung von Chlorgas und Darstellung des Chlorwassers das von Mohr empfohlene Verfahren anzuwenden. Man beschickt einen Kolben bis in den Hals mit erbsengrossen Stücken zerkleinertem Braunstein und giesst dann soviel Salzsäure zu, dass deren Menge nicht die Hälfte des Kolbens erfüllt. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Pfropf geschlossen, dessen eine Bohrung einen Sicherheitstrichter, die andere den kurzen Schenkel eines doppelt gebogenen Glasrohres aufnimmt, das mit dem längeren Schenkel in eine Waschflasche mündet, aus der durch eine zweite, doppelt gebogene Röhre das entwickelte Chlor in eine Absorptionsflasche, welche etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, geleitet wird. Der Apparat muss in einem dem Sonnenlichte nicht zugänglichen und kühlen Orte so hergestellt sein, dass das Auswechseln der Absorptionsflasche bequem möglich wird. Die Entwicklung des Chlorgases wird durch gelindes Erwärmen des Kolbens nach Bedarf geregelt. Ist die mit kaltem, destillirtem Wasser zur Hälfte gefüllte Absorptionsflasche so mit Chlorgas gefüllt, dass auch der über der Flüssigkeit befindliche Raum grüngelb gefärbt erscheint, so wechselt man dieselbe, verstopft die ausgewechselte Flasche und schüttelt ihren Inhalt, um die Absorption des Chlors zu fördern. Zeigt sich beim Versuche, den Stöpsel zu lüften, ein Widerstand, der in Folge des luftverdünnten Raumes in der Flasche durch den äusseren Druck verursacht ist, so muss, da eine vollständige Sättigung des Wassers mit Chlorgas noch nicht stattgefunden hat, neuerdings Chlor in dasselbe eingeleitet und dieses Verfahren so oft wiederholt werden, bis sich nach dem Schütteln beim Oeffnen der Flasche ein Gegendruck von Innen auf den Stöpsel bemerkbar macht.

Um die Verbreitung des Chlors im Arbeitsraume zu verhindern, kann das aus der Absorptionsflasche austretende Gas entweder durch eine mit Kalkhydrat beschickte Röhre geleitet oder in einer Lösung von kohlensaurem Natrium aufgefangen werden. Um etwa 1 Liter Wasser mit Chlorgas zu sättigen, genügen 100 Cubikcentimeter Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·15.

Da der mit Braunstein beschickte Kolben für viele Operationen ausreicht und daher immer wieder verwendet werden kann, so ist nur darauf zu sehen, dass sich nicht am Boden des Kolbens ein dicker Schlamm festsetze, der von der im Braunstein enthaltenen und in Salzsäure unlöslichen Gangart kommt und leicht beim Erwärmen ein Springen des Kolbens veranlassen kann. Man entleert deshalb nach jeder Operation den flüssigen Theil des Inhalts durch vorsichtiges Neigen und wendet nicht mehr Salzsäure zur Chlorentwicklung an, als dem Bedarfe entspricht, jedenfalls aber nütze man die jedesmalige Beschickung vollständig aus.

Da der Braunstein wechselnde Mengen fremder Stoffe, darunter auch kohlensaure Verbindungen, enthält, so wendet man, um reines Chlor zu gewinnen, auch das

mittelst Kaliumbichromats. dichromsaure Kalium an dessen Stelle an, $K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl = 6\,Cl + 2\,CrCl_3 + 2\,KCl + 7\,H_2O$. Aus 100 Grammen des Bichromats und 540 Grammen roher Salzsäure mit 32 Procenten HCl können theoretisch 72·4 Gramme Chlor gewonnen werden, die 18·4 Liter Chlorwasser von 0·4 Procent Chlorgehalt liefern könnten. Selbstverständlich ist diese Ausbeute nicht erreichbar, da sowohl bei der Entwicklung des Chlors, als bei der Sättigung des Wassers unvermeidliche Verluste sich ergeben.

Eigenschaften des Chlorgases. Das Chlorgas ist von grüngelber Farbe, besitzt das specifische Gewicht 2·47; 1 Liter wiegt 3·180 Gramme. Dasselbe besitzt einen eigenthümlichen Geruch, ist irrespirabel; gegen die Einwirkungen von eingeathmetem Chlor sind die Dämpfe von Alkohol besonders wirksam. Durch einen Druck von 4 Atmosphären oder eine Temperatur von — 40° wird es flüssig.

Wasser nimmt bei einer Temperatur von 10° 2·585 Volumen Chlorgas auf, bei 15° 2·368, bei 20° aber 2·156 und bei 25° 1·950 Volumen. Das in pharmaceutischen Laboratorien hergestellte Chlorwasser kann diesen Gehalt nicht erreichen, weil der bei einem wissenschaftlichen Versuche erforderliche Grad der Genauigkeit von der pharmaceutischen Praxis nicht gefordert werden kann, überdies auch bei den wechselnden Temperaturen, unter welchen das Präparat zur Verwendung kommt, eine so vollständige Sättigung auch nur für kurze Zeiträume nicht constant zu erhalten wäre.

Das Chlorwasser hat die grünlichgelbe Färbung und den erstickenden Geruch des Gases, wirkt auf Lackmuspapier bleichend, ohne es vorher zu röthen, am Lichte verliert es alsbald die charakteristische Färbung, indem in Folge Zersetzung des Wassers sich Chlorwasserstoff bildet und Sauerstoff frei wird. Starkes Chlorwasser dunstet ständig Chlor ab (vergl. Bd. III, pag. 32). Bei 10° vollständig gesättigtes Chlorwasser würde im Liter 8·194 Gramme Chlor enthalten. Die meisten Pharmacopoeen, unter anderen auch die ungarische, normiren den Chlorgehalt der Aqua Chlori auf 0·4 Procent. Einigen genügt ein Minimalgehalt von 0·32 Procent. Die österreichische Pharmacopoe sieht von einer Normirung des Chlorgehalts in Ziffern ab, fordert aber, dass das Präparat mit Chlor vollkommen gesättigt hergestellt werde, eine gelbgrüne Farbe habe, erstickend nach Chlor rieche und Pflanzenfarbstoffe rasch zerstöre, der Vorrath in vollgefüllten kleineren Flaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt werde. Ein Präparat, das diesen Forderungen genügt, ist jedenfalls noch chlorreicher, als die officinellen Präparate, deren Chlorgehalt auf 0·4 normirt ist. Verhalten des Chlorwassers.

Wird ein gesättigtes Chlorwasser einer Temperatur von 0° ausgesetzt, so scheidet es Krystalle ab, die aus 1 Molecül Chlor und 10 Molecülen Wasser, $Cl_2 + 10\,H_2O$, bestehen, in zugeschmolzenen Röhren sich bis 38° erhalten, dabei aber in zwei Schichten zerfallen, von denen die untere aus flüssigem Chlor, die obere aus gesättigtem Chlorwasser besteht. Die Krystalle enthalten 28·2 Procente Chlor.

Zur Gewinnung eines haltbaren Chlorwassers hat man empfohlen, das aus einem Gemische von chlorsaurem Kalium und Salzsäure entwickelte Gas in Wasser zu leiten. Dadurch wird allerdings ein chlorreicheres Präparat erhalten, dasselbe ist aber ein Gemenge von unterchloriger Säure, Sauerstoff und von freiem Chlor; aus $4\,KClO_3 + 12\,HCl$ wird $4\,KCl + 3\,H_2O + 6\,Cl + 6\,HOCl + O_3$.

Das freie Chlor lässt sich an seiner Farbe, an dem Geruche und an der bleichenden Wirkung leicht erkennen. Kleine Mengen werden durch jodkaliumhältigen Stärkekleister nachgewiesen, welcher in Folge Bildung von Chlorkalium und Freiwerden von Jod blau gefärbt wird. Nur ist sich gegenwärtig zu halten, dass diese Wirkung durch salpetrige Säure, durch Ozon etc. ebenfalls hervorgerufen wird. Erkennung des freien Chlors.

Zur Unterscheidung des Chlors von der unterchlorigen Säure dient das Verhalten zu Quecksilber. Schüttelt man eine wässerige Lösung, die Chlor und unterchlorige Säure enthält, mit Quecksilber, so bildet sich mit Chlor Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2, das in Salzsäure unlöslich ist und sich als weisser Niederschlag abscheidet; mit unterchloriger Säure dagegen bildet sich Oxychlorid, das eine gelbliche Farbe hat und in Salzsäure sich unter Freiwerden von Chlor auflöst. Wird daher die salzsaure Lösung wieder mit Quecksilber geschüttelt, so entsteht eine neuerliche Ausscheidung von Quecksilberchlorür. Enthält das Chlorwasser Salzsäure, was bei längerer Aufbewahrung stets der Fall ist, so lässt sich auch diese vom Chlor durch Schütteln mit Quecksilber nachweisen, da das Chlor gebunden wird, während im Filtrate sich die Salzsäure durch Silbernitrat nachweisen und auch quantitativ bestimmen lässt. Wurde zur Darstellung des Chlorwassers statt reinem, destillirtem Wasser Brunnenwasser verwendet, so bleibt beim Verdampfen einer Probe ein Salzrückstand.

Quantitative Bestimmung. Um das Chlor im Chlorwasser quantitativ zu bestimmen, benützt man das Verhalten des Chlors zu Jodkalium, welches dadurch in Chlorkalium und freies Jod verwandelt wird. Da diese Reaction strenge im äquivalenten Verhältnisse erfolgt, $KJ + Cl = KCl + J$, so lässt sich aus der abgeschiedenen Jodmenge die derselben entsprechende Chlormenge leicht berechnen. Das ausgeschiedene Jod wird durch eine titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natrium gemessen (pag. 144). Da in letzterer genau so viel Thiosulfat enthalten ist, als durch 0·0127 Gramm oder bei der zehnfach verdünnten Lösung durch 0·00127 Gramm Jod in Jodnatrium und tetrathionsaures Natrium verwandelt werden, so zeigt jedes Cubikcentimeter der verbrauchten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium 0·00355, beziehungsweise 0·000355 Chlor an.

Die Bestimmung geschieht in folgender Weise. Man misst 25 Cubikcentimeter Chlorwasser ab (die als ebenso viele Gramme in Rechnung gebracht werden dürfen) und lässt sie in ein Kölbchen fliessen, das eine Lösung von ungefähr 2—3 Grammen Jodsäure freies Jodkalium in der zweifachen Menge Wasser gelöst enthält. In die erhaltene, vom frei gewordenen Jod braun gefärbte Lösung wird unter Umschwenken aus einer Burette so lange unterschwefligsaure Natriumlösung zugesetzt, bis die Färbung in Blassgelb übergegangen ist. Man fügt sodann einige Tropfen Stärkekleister und hierauf unterschwefligsaures Natrium zu, bis eben Entfärbung eingetreten ist. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter, mit 0·00355 multiplicirt, gibt die Menge des in 25 Grammen Chlorwasser enthaltenen Chlors. Nach der Vorschrift der deutschen Pharmacopoe sollen hiezu 28·2 Cubikcentimeter der unterschwefligsauren Natriumlösung erforderlich sein.

Wird Chlorwasser mit anderen Medicamenten, z. B., wie es häufig beliebt wird, mit Fruchtsyrupen, verschrieben, so findet sich in dem Medicamente in der Regel kein freies Chlor vor. Bei der grossen Verbindungsfähigkeit des Chlors gibt es überhaupt nur wenige Arzneikörper, die als Zusatz zu Chlorwasser geeignet sind.

Jodum. Jod. Atomgewicht 127.

Das Materiale zur Jodgewinnung ist einerseits die Asche der Seetange, anderseits die Mutterlauge, welche bei Reinigung des Chilisalpeters abfällt und bis 20 Procent jodsaures Natrium und Jodnatrium enthält.

Gewinnung. Die aus der Tangenasche durch Auslaugen und Abscheidung der fremden Salze mittest Krystallisation schliesslich bleibende, jodhältige Lauge wird mit Braunstein und Schwefelsäure in den Joddestillationsapparaten zersetzt, die dabei verflüchtigten Joddämpfe werden in eigens construirten Vorlagen gesammelt; oder man zersetzt die jodhältige Lauge durch Einleiten von Chlorgas, sammelt das abgeschiedene Jod und unterwirft es der Destillation. Statt mit Chlorgas scheidet man das Jod auch mittelst salpetriger Säure, oder mit Eisenchlorid oder mit schwefliger Säure aus den jodhältigen Laugen ab oder man fällt es daraus durch Kupfersulfat und schwefligsaures Natrium als Kupferjodür, aus welchem dann mittelst Braunstein und Schwefelsäure das Jod frei gemacht wird.

Reindarstellung. Um ganz reines Jod zu gewinnen, wird 1 Theil Jodkalium in 1 Theile Wasser gelöst, mit 4 Theilen Jod versetzt und die Lösung bis zum Beginne einer bleibenden Fällung mit Wasser verdünnt. Die nach längerem Stehen geklärte Lösung wird dann mit $^3/_4$ der zur vollständigen Zersetzung nöthigen Wassermenge vermischt, das ausgeschiedene Jod mit Wasser abgewaschen, über Kalknitrat getrocknet und dann über etwas Aetzbaryt sublimirt. Löst man eine gewogene Menge Jodkalium in Wasser, leitet in die Lösung Chlorgas, bis sich dreifach Chlorjod gebildet hat, und setzt man dann dreimal so viel Jodkalium zu, als man ursprünglich verwendete, so wird unter Bildung von Chlorkalium alles Jod ausgeschieden, das man mit Wasser abwäscht, trocknet und dann sublimirt. Hiebei bleiben alle etwaigen Verunreinigungen des Jod in Lösung und man erhält absolut reines, insbesondere zur volumetrischen Analyse verwendbares Jod.

Das fabriksmässig durch Sublimation dargestellte — englische — Jod ist meist fast rein, viel weniger rein ist das aus Lösungen gefällte Jod, welches meist Chlor, auch Brom, Salze (bis 45 Procent), insbesondere aber Wasser (bis 20 Procent) enthält und, um es reiner zu erhalten, sublimirt werden muss.

Eigenschaften und chemisches Verhalten.

Das Jod bildet schwarzgraue, metallglänzende, rhombische Krystalle, die meist in Form von Blättern oder Tafeln vorkommen; aus gesättigten Lösungen erhält man dasselbe in grösseren Säulen oder Pyramiden. Häufig kommt das Jod in compacten, krystallinischen, leicht zerreiblichen Massen vor, die nicht unerhebliche Mengen Feuchtigkeit einschliessen. Das Jod hat das specifische Gewicht bei 17° 4·94, es schmilzt zwischen 113—115° und siedet über 200°. Aus der siedenden Masse entwickeln sich tief veilchenblau gefärbte Dämpfe, die an kalten Stellen sich je nach dem rascheren oder langsameren Abkühlen in den verschiedensten Formen des rhombischen Systems verdichten. Jod löst sich nur wenig in Wasser, bei etwa 10° erfordert 1 Theil Jod 5524 Theile Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur bildet Jod mit Wasser nach einer Woche unter öfterem Umschütteln eine braune Lösung, die in 4500 Theilen 1 Theil Jod enthält. Die Jodlösung hat den Geruch nach Jod, zerstört die blaue Farbe der Indiglösung; dem Sonnenlichte ausgesetzt, bilden sich geringe Mengen Jodwasserstoff und Jodsäure, wodurch die Auflösungsfähigkeit des Wassers für Jod gesteigert wird. Ebenso erhöhen Ammoniaksalze, Jodmetalle und insbesondere Gerbsäure die Löslichkeit von Jod. Das gesättigte Jodwasser wird selbst am Lichte nur wenig blasser, ist von geringem Geschmack und reagirt auf Lackmus nicht sauer.

In Weingeist sowie in Aether löst sich das Jod leicht mit brauner Farbe. Schwefelkohlenstoff und Chloroform, auch Steinöl, lösen das Jod, wenn es in sehr geringen Spuren vorhanden ist, mit rosenrother, bei etwas erheblicheren Mengen mit violetter Farbe. In Petroleumbenzin löst sich das Jod mit himbeerrother, im Steinkohlenbenzin mit violettrother Farbe. Die weingeistigen und ätherischen Jodlösungen sind unter dem Einflusse des Lichtes rascheren Veränderungen unterworfen, wobei sich jodhältige Substitutionsproducte bilden. Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopoe hat die unter dem Namen Tinctura Jodi dargestellte weingeistige Jodlösung aus 10 Theilen Jod und 150 Theilen concentrirtem Weingeist hergestellt zu werden, enthält also in 100 Theilen 6·25 Theile Jod, nach Vorschrift der ungarischen und der deutschen Pharmacopoe ist das Verhältniss 1 : 10, der Jodgehalt also 9 Procent.

Jod färbt die Haut braun, in concentrirter Lösung wirkt es ätzend, doch minder intensiv als Brom. Ein bemerkenswerthes Verhalten zeigt das Jod zu feuchter Stärke oder Stärkelösung; beide werden durch Spuren freien Jods blau gefärbt, die Färbung verschwindet beim Erwärmen, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein. Die Anwesenheit mancher Salze, z. B. von Kalialaun, schwefelsaurem Ammonium, sowie von Alkohol, verschiedenen organischen Substanzen, Resorcin, Phloroglucin, insbesondere auch Eiweiss (Molke) verzögert oder verhindert diese Reaction, nicht minder alle Körper, die freies Jod binden, wie Alkalien, freies Brom und Chlor, reducirende Substanzen, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, welche jedoch die in Folge der Bildung von Chlorjod und Bromjod aufgehobene Reaction, wenn sie in geringer Menge einwirken, wieder herstellen. In seinem chemischen Verhalten zeigt das Jod grosse Aehnlichkeit mit dem Chlor und Brom, es besitzt jedoch zu Wasserstoff und zu den Metallen (Silber ausgenommen) geringere Affinitäten und wird daher aus diesen Verbindungen durch Chlor und Brom frei gemacht. Dagegen besitzt es zu Sauerstoff grössere Affinitäten. Die Verbindungen mit diesem Elemente sind viel beständiger, es werden durch Jod die entsprechenden Sauerstoffverbindungen des Chlors und Broms unter Bildung von Jodsäuren zersetzt. Aus $KClO_3 + J$ wird KJO_3 und Cl.

Jodüre u. Jodide.

Die Jodmetalle sind zumeist in Wasser oder in verdünnter Salpetersäure löslich, die darin unlöslichen Jodide lassen sich durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natrium leicht in lösliche Verbindungen überführen. Bei Einwirkung

von wenig Chlor oder Brom wird Jod ausgeschieden, das beim Zusammentreffen mit überschüssigem Chlor oder Brom in Chlor- oder Bromjodid übergeht. Salpetrige Säure und Untersalpetersäure zersetzen ebenfalls die Jodmetalle unter Abscheidung von Jod; ebenso scheiden Metallsuperoxyde und Metallsäuren, brom- und chlorsaure Salze, Eisenchlorid u. s. w. auf Zusatz verdünnter Säuren Jod ab. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen die Jodmetalle unter Bildung von Jodwasserstoff, der jedoch an der Luft alsbald zu Wasser oxydirt, Jod ausscheidet. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Jodmetalle unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von Jod.

Reactionen. Wässerige Lösungen der Jodmetalle werden durch Silbernitrat gelblichweiss gefällt, der Niederschlag ist in verdünnten Säuren und kohlensaurem Ammonium unlöslich, in Ammoniak kaum, leicht in Cyankalium löslich. Quecksilberoxydulsalze werden durch Jodmetalle grünlich gelb (als Hg_2J_2), Quecksilberchloridlösungen roth gefällt, der Niederschlag löst sich im Ueberschusse des einen wie des anderen Salzes wieder auf. Kupfervitriol mit Eisenvitriol oder mit saurem schwefligsaurem Natrium vermischt, scheidet alles Jod aus Lösungen von Jodmetallen als Kupferjodür ab. Als besonderes Fällungsmittel, durch welches Chlor und Brommetalle nicht gefällt werden, ist das salpetersaure Palladiumoxydul zu nennen, welches schwarzes, in verdünnten Säuren unlösliches, in Ammoniak lösliches Palladiumjodür aus den Lösungen von Jodmetallen abscheidet.

Unterscheidung von Chlor und Brom. Das Verhalten des Jodsilbers und Palladiumjodürs kann neben der Zersetzbarkeit der Jodmetalle mit salpetriger Säure als besonderes Unterscheidungsmittel der Jodmetalle von Chlor und Brommetallen verwerthet werden (vgl. pag. 115 und pag. 375).

Zum Nachweis von Jod neben Brom und Chlor kann auch das Verhalten dieser drei Elemente zu einer concentrirten Lösung von Kaliumdichromat verwendet werden. Durch Erhitzen einer Mischung von Kaliumdichromat und Jodmetall für sich wird alles Jod in Freiheit gesetzt; fügt man nach Entfernung des Jod verdünnte Schwefelsäure zu, so lässt sich auch alles Brom abdestilliren und dann im Rückstande, wenn eine bestimmte Verdünnung der Mischung eingehalten wird, das Chlor nachweisen. Zu dem Ende löst man 40 Gramme Kaliumbichromat in 100 Cubikcentimetern Wasser und stellt eine Mischung von 1 Theil concentrirter Schwefelsäure (specifisches Gewicht 1·84) mit dem gleichen Theile Wasser her. 8 Theile dieser Schwefelsäure sind je 100 Cubikcentimetern Wasser, in dem das Bichromat zu lösen ist, zuzusetzen.

Man gibt die zu prüfende Substanz mit der Bichromatlösung in angemessenem Verhältnisse in ein Kölbchen, welches mittelst eines Pfropfes, der eine doppelt gebogene Gasentbindungsröhre enthält, verschlossen wird. Der längere Schenkel der Entbindungsröhre reicht bis auf den Boden einer Eprouvette, die einige Tropfen Chloroform unter wenig Wasser enthält. Man erhitzt bis zum Sieden. Ist Jod vorhanden, so färbt sich alsbald das Chloroform rosenroth oder violett. Das Kochen wird fortgesetzt, bis die übergehenden Dämpfe Stärkepapier nicht mehr blau färben. Dabei ist darauf zu sehen, dass die im Kölbchen befindliche Flüssigkeit auf nicht mehr als zwei Drittel ihres Volumens einkocht.

Nach dem Austreiben des Jod setzt man die vorbereitete verdünnte Schwefelsäure in dem Verhältnisse 8 : 100 zu, erhitzt wieder zum Kochen, und weist das dabei verflüchtigte Brom mit Chloroform und mit Jodkalium hältigem Stärkekleister nach. Das Volumen der ursprünglichen Flüssigkeitsmenge muss hiebei auf zwei Drittel erhalten werden. Die von Brom befreite Flüssigkeit prüft man auf Chlor. Das darin enthaltene Chromoxychlorid, welches bei der angegebenen Concentration noch nicht abdestillirt, wird durch zugesetzte Salpetersäure zerlegt und aus der verdünnten Lösung das Chlor durch Silbernitrat gefällt.

Ist das Jod nicht in Jodmetallen, sondern in den Sauerstoffverbindungen desselben nachzuweisen, so müssen diese zuvor entweder auf trockenem Wege durch Erhitzen oder auf nassem Wege durch reducirende Substanzen zersetzt werden. Zink reducirt die saure Lösung von jodsauren Salzen unter Abscheidung von Jod.

Quantitative Bestimmung *a)* mit Silbernitrat.

Die quantitative Bestimmung des Jods in seinen Verbindungen mit Wasserstoff oder mit Metallen geschieht in ähnlicher Weise wie die des Chlors und Broms mit salpetersaurem Silber in salpetersaurer Lösung (vergl. pag. 326). Es ist jedoch die Fällung vor dem Zusatze von Salpetersäure vorzunehmen, damit nicht freies Jod abgeschieden werde, welches als solches auf Silbersalz nicht wirkt. Beim Schmelzen des gefällten Jodsilbers ist ein stärkeres Erhitzen zu vermeiden, da sich Jodsilber leichter verflüchtigt. Statt mit Silbernitrat kann auch die quantitative Bestimmung mit salpetersaurem Palladiumoxydul vorgenommen werden, es scheidet sich Palladiumjodür PdJ_2 ab. Diese Bestimmung ist vorzüglich dann vorzunehmen, wenn neben grösseren Mengen von Chlor kleine Mengen Brom und Jod vorhanden sind.

b) volumetrisch.

Freies Jod wird am zweckmässigsten durch Titriren mit unterschwefligsaurem Natrium quantitativ geprüft. Bedingung ist die Abwesenheit von freiem Chlor und Brom. Die auf zehntelnormal gestellte Lösung von unterschwefligsaurem Natrium (vergl. pag. 144) soll mit ausgekochtem destillirtem Wasser hergestellt, auf Phenolphtalëin kaum alkalisch reagiren, also frei von Alkalicarbonat und auch von schwefligsaurem Alkali sein. Von dem auf seinen Gehalt zu prüfenden Jod wägt man etwa 0·5 Gramme zwischen zwei gut aufeinandschliessenden Uhrgläsern ab, bringt dasselbe in ein Kölbchen oder Becherglas und löst es in etwa 2 Grammen reinem Jodkalium unter Zusatz von etwas Wasser auf. Zur verdünnten Lösung setzt man aus einer Burette die unterschwefligsaure Natriumlösung unter Beobachtung des Vorganges, wie er pag. 380 angegeben wurde. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Thiosulfatlösung mit 0·0127 multiplicirt, gibt die Menge des in der abgewogenen Probe enthaltenen Jods.

Bei Prüfung des Jodgehaltes in der Jodtinctur werden etwa 3—4 Gramme derselben genau abgewogen, mit der zehnfachen Menge Wasser, in dem 1 Gramm Jodkalium gelöst ist, verdünnt, und dann, wie angegeben, mit der Zehntelnormal-Thiosulfatlösung titrirt.

An Metalle gebundenes Jod muss zuvor frei gemacht werden. Es geschieht dies, indem man die wässerige Lösung der Jodmetalle nach Zusatz einer reinen Eisenchloridlösung der Destillation unterwirft und das mit den Wasserdämpfen verflüchtigte Jod in einer gut abgekühlten Vorlage, die Jodkaliumlösung enthält, auffängt. Statt Eisenchlorid kann auch eine verdünnte Chromsäurelösung (etwa 3 Procent) benützt werden, die Chromsäure muss jedoch frei von Schwefelsäure sein, weil bei einem Gehalte von Schwefelsäure nicht blos Jod, sondern auch Brom und Chlor frei gemacht würden. Die Schwefelsäure lässt sich aus der wässerigen Chromsäurelösung durch Schütteln mit chromsaurem Baryum leicht entfernen. Eisenchlorid wirkt gleichfalls nur auf Jodmetalle, nicht auf Chloride und Bromide, zersetzend, nach dem Schema $Fe_2Cl_6 + 2\,MJ = 2\,FeCl_2 + 2\,MCl + 2\,J$. Die Reaction der Chromsäure geht derart vor, dass $6\,MJ + 5\,CrO_3$ geben $6\,J + 3\,MCrO_4 + Cr_2O_3$. Bei der Destillation ist Verwendung von Kautschuk behufs Verbindung des Destillirgefässes mit der Vorlage zu vermeiden, weil Kautschuk von den Halogenen stark angegriffen wird; als Vorlage wird zweckmässig ein mit weiteren Ansatzröhren versehener Kugelapparat benützt, in dem der verlängerte Retortenhals so mündet, dass dessen Oeffnung oben in die Jodkaliumlösung taucht. Die Vorlage muss in Eis gekühlt sein, um eine Verdunstung des Jods zu vermeiden. Fortgesetzt wird die Destillation so lange, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr auf Stärkekleister wirken. Das Destillat wird, wie oben, mit Thiosulfatlösung titrirt. Die Destillation des aus Jodmetallen frei gemachten Jods wird umgangen, wenn man die zu prüfende Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, die salpetrige Säure enthält, zersetzt, und das abgeschiedene Jod durch Schütteln in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform aufnimmt; die erhaltene jodhältige Chloroformlösung wird mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen, dann mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natrium, die mit Phenolphtalëin farblos bleibt, versetzt und bis zur Entfärbung des Chloroforms mit Thiosulfatlösung titrirt.

Aus sehr verdünnten, jodhältigen Lösungen lässt sich das Jod abscheiden und der Bestimmung zugänglich machen, wenn man dieselben mit Kupferchlorür, das in salmiakhältigem Wasser gelöst ist, ausfällt. Das hiezu erforderliche Kupferchlorür bereitet man sich durch Kochen von reinem Kupferblech in concentrirter Salzsäure. Aus der erkalteten, vor dem Luftzutritt zu schützenden Lösung scheiden sich weisse tetraëdrische Krystalle von Kupferchlorür ab, die mit Ammoniak eine klare, farblose Lösung geben. Die Jodfällung ist weniger vollständig, wenn statt Kupferchlorür ein Gemisch aus Kupfer- und Eisenvitriol benützt wird.

Prüfung auf die Reinheit.

Bei der Prüfung auf die Reinheit ist mit Rücksicht auf die Forderungen der Pharmacopoe darauf zu sehen, dass nur resublimirtes Jod in isolirten Blättchen und nicht in zusammenbackenden Massen vorkommendes Jod für den arzneilichen Gebrauch vorliege, dass es, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, also vollständig sich beim Erhitzen verflüchtige, in Weingeist, Aether und Chloroform sich klar löse. Von Chlor, eventuell Bromjod, wird nicht mehr zugestanden, als ausreicht, um in einer wässerigen Jodlösung (die man am zweckmässigsten durch Schütteln einer Probe mit Wasser und Filtriren der erhaltenen, jedenfalls gelb oder braun gefärbten Lösung herstellt), die mit überschüssigem Ammoniak und dann mit ebenfalls überschüssigem Silbernitrat versetzt und vom gefällten Jodsilber abfiltrirt wurde, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure eine Trübung zu erzeugen.

Das in pulverigen Massen im Handel vorkommende Jod enthält neben anderen Verunreinigungen nicht selten auch Jodcyan. Um dies nachzuweisen, sind mehrere Gramme Jod mit Wasser zu schütteln, in welchem sich das Jodcyan sehr leicht löst: die vom Jod abfiltrirte Lösung wird nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopoe mit Kalilauge, dann mit einigen Tropfen Eisenvitriol- und Eisenchloridlösung versetzt, bis zum Sieden erhitzt; hiebei bildet sich Ferrocyankalium, welches mit dem im Ueberschusse vorhandenen und nach dem Ansäuern mit Salzsäure wieder in Lösung gebrachten Eisenoxyd eine je nach der Menge des Jodcyans mehr oder minder starke, blaugrüne Färbung erzeugt, die sich allmälig als blauer Niederschlag abscheidet. Die deutsche Pharmacopoe schreibt vor, die wässerige, Jod und Jodcyan enthaltende Lösung zuvor mit schwefliger Säure zu zersetzen, wobei das Jod in Jodwasserstoff, das Jodcyan in Blausäure und Jodwasserstoff, die schweflige Säure aber in Schwefelsäure verwandelt wird. Unerlässlich für das Gelingen des Nachweises von Jodcyan ist diese vorgängige Behandlung mit schwefliger Säure nicht, denn die Reaction kommt auch ohne diese Vorsicht zu Stande, nur muss die wässerige Lösung vorerst mit Kalilauge und dann mit der Eisenvitriollösung versetzt werden. Brom- und Chlorcyan zeigen insoferne ein abweichendes Verhalten, dass ein grüner Niederschlag sich nur dann bildet, wenn die betreffenden Lösungen zuerst mit Eisenvitriol, dann mit Kali und hierauf mit einer Säure versetzt werden.

Der Wassergehalt des Jods lässt sich qualitativ daran erkennen, dass eine Probe, mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt, eine klare Lösung gibt und keine Wassertröpfchen oder eine über dem Schwefelkohlenstoff befindliche Wasserschichte sich ausscheidet. Quantitativ ermittelt man denselben durch Schütteln einer abgewogenen Menge Jod mit einer gewogenen Menge Quecksilber, unter Zusatz von Weingeist in einem Kölbchen; sobald alles Jod in Quecksilberjodür verwandelt ist, verdunstet man den Weingeist, trocknet über Schwefelsäure den Rückstand vollständig und ermittelt dessen Gewicht. Um soviel dasselbe weniger beträgt, als der Summe des Gewichtes des Jods und Quecksilbers entspricht, ist auf Rechnung des Wassergehaltes zu setzen.

Acidum hydrojodicum. Jodwasserstoff. HJ.

Darstellung

Der Jodwasserstoff lässt sich nicht wie der Chlorwasserstoff durch Destillation von Jodkalium etc. mit Schwefelsäure darstellen, weil er sich leichter noch dabei zersetzt, als der Bromwasserstoff; er entsteht auch nicht aus den beiden Elementen, wenn sie der Einwirkung des Sonnenlichtes gemeinschaftlich ausgesetzt

werden. Gasförmig lässt er sich darstellen, wenn man 6 Theile schwefligsaures Natrium mit 1 Theil Wasser erwärmt und allmälig 3 Theile Jod zusetzt, oder amorphen Phosphor mit Wasser übergiesst, Jod zusetzt und erwärmt. Für Laboratoriumszwecke stellt man sich gewöhnlich wässerige Jodwasserstoffsäure dar. Diese wird erhalten, wenn man in eine Mischung von Jod und Wasser Schwefelwasserstoff einleitet. Die Flüssigkeit wird alsbald milchig durch ausgeschiedenen Schwefel, indem aus $2 H_2S + 4 J$ sich $4 HJ + S_2$ bildet. Der ausgeschiedene Schwefel ballt sich zu weichen Klumpen, die auch an die Mündung der Gasentbindungsröhre sich anlegen und den Austritt des Schwefelwasserstoffes hemmen, zugleich Jod einschliessen und desshalb, um letzteres der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes zugänglich zu erhalten, zeitweise zerdrückt werden müssen. Man trägt daher das Jod partienweise ein; es löst sich um so leichter, je mehr Jodwasserstoff sich gebildet hat. Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Jod hört auf, sobald die Lösung das specifische Gewicht 1·56 erreicht hat. Die so gewonnene Säure muss durch Erwärmen vom Schwefelwasserstoff befreit und, um sie rein zu erhalten, destillirt werden, wobei, um die Zersetzung zu vermeiden, die Luft möglichst ausgeschlossen werden soll.. Bei der Destillation macht sich dasselbe Verhalten geltend, wie bei der Chlor- und Bromwasserstoffsäure; anfänglich geht eine sehr wässerige Säure über, bis der Siedepunkt auf 127° gestiegen ist, wo man eine Säure vom specifischen Gewicht 1·67 mit 57 Procent HJ-Gehalt erhält. *a)* mittelst H_2S;

Statt mittelst Schwefelwasserstoff lässt sich eine wässerige Jodwasserstoffsäure auch derart gewinnen, dass man in einer mit Kohlensäure gefüllten tubulirten Retorte 10 Theile abgetrocknetes Jod gibt und dann 1 Theil Phosphor in kleinen Stücken einträgt. Die Bildung von Jodphosphor erfolgt augenblicklich unter Licht- und Wärmeentwicklung, daher der Zusatz von Phosphor nur in kleinen Mengen und grösseren Zwischenräumen stattfinden darf. Der entstandene flüssige Jodphosphor wird nach dem Erkalten mit 4 Theilen Wasser übergossen und dann der gebildete Jodwasserstoff (entstanden aus $PJ_3 + 3 H_2O = H_3PO_3 + 3 HJ$) in eine etwas Wasser haltende Vorlage abdestillirt. Die vorstehenden Verhältnisse von Phosphor, Jod und Wasser sind so gewählt, dass theoretisch eine 75 procentige Jodwasserstoffsäure erhalten werden könnte. Bei der Destillation einer so concentrirten Lösung entweicht viel Jodwasserstoffgas; es wird aber auch dabei aus der gebildeten phosphorigen Säure Phosphorwasserstoffgas entwickelt, der mit dem Jodwasserstoff sich zu Phosphoniumjodür vereinigt, welches mit den Dämpfen in den kühleren Stellen des Destillirapparates in fester Form sich absetzt und eine Verstopfung veranlassen kann. Durch Zusatz einer grösseren Wassermenge in den Kolben lässt sich diese Zersetzung der phosphorigen Säure vermeiden, und dieser Zusatz ist um so mehr gerechtfertigt, wenn man nicht die höchsten Concentrationen der Jodwasserstoffsäure verlangt, weil damit zugleich auch eine grössere Reinheit des Präparates gesichert wird. *b)* mittelst Phosphor.

Der Jodwasserstoff ist ein farbloses, an der Luft schwere weisse Nebel bildendes Gas, von saurer Reaction, erstickendem Geruch, das, schon bei 180° langsam, über 400° erhitzt rasch zersetzt wird, desgleichen im Sonnenlichte, besonders bei gleichzeitigem Zutritte der Luft. Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes, Hyperoxyde, überhaupt leicht Sauerstoff abgebende Verbindungen scheiden von ihm Jod ab. Schweflige Säure bildet Wasser, Schwefel und Jod. Vom Wasser wird der Jodwasserstoff sehr begierig absorbirt, die gesättigteste wässerige Säure hat, bei 0° dargestellt, das specifische Gewicht 1·99—2·00. Die Dichte einer 10 procentigen Säure zeigt das specifische Gewicht 1·091 bei 15°, bei einem Gehalte von 20 Procent 1·187, bei 30 Procent = 1·296, bei 40 Procent 1·438 und bei 50 Procent 1·650. Wie bereits erwähnt, wird bei der Destillation einer wässerigen Jodwasserstoffsäure eine Säure von 1·67—1·07 specifischem Gewicht und 36·26—57·75 Procent HJ erhalten. An der Luft scheidet die wässerige Säure jeder Concentration alsbald Jod aus, das in der Säure mit brauner Färbung gelöst wird. Das ausgeschiedene Jod lässt sich durch einen Streifen Kupferblech leicht entfernen, selbstverständlich auf Kosten des Eigenschaften.

Gehaltes der Säure an HJ. Die grosse Leichtigkeit, mit der die Jodwasserstoffsäure an sauerstoffhältige Körper ihren Wasserstoff abgibt, eignet sie zum kräftigsten Reductionsmittel, insbesondere auch für organische Verbindungen, Alkohole, Oxysäuren, Aldehyde, Ketone, selbst auf Carbonsäuren erstreckt sich ihre reducirende Wirkung.

Schwefel-verbindungen. Die Schwefelverbindungen des Jods sind gleichfalls Gegenstand arzneilicher Verwendung, doch sind alle Arten von Jodschwefel wahrscheinlich nur Gemenge. Unter der Benennung Jodidum sulfuris wird in den Apotheken ein Präparat gehalten, das durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von 1 Theil Schwefel mit 4 Theilen Jod in einem Glaskolben hergestellt wird. Die geschmolzene Masse ist nach dem Erkalten stahlgrau, glänzend, blätterig krystallinisch, löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff und auch in Glycerin, gibt an Weingeist und Aether Jod ab, desgleichen beim Kochen mit Wasser. Beim Erhitzen der Masse sublimirt erst Jod, dann Schwefel ab. Gepulvert aufbewahrt, erfolgt gleichfalls Abdunstung von Jod. Die gewählten Verhältnisse von Jod und Schwefel entsprechen gleichen Atomen ($1 : 4 = 32 : x = 128$) SJ.

Carbo ligni depuratus. Gereinigte Holzkohle. Carbo vegetabilis praeparatus. Carbo animalis.

Die vegetabilische Kohle wird gegenwärtig als Arzneimittel innerlich kaum mehr, äusserlich als Streu- und als Bestandtheil von Zahnpulvern verwendet. Für beide Zwecke genügt gut ausgeglühte, von anhängender Asche gereinigte Kohle. Die Pharmacopoe schreibt die aus Nadelhölzern — Fichten — gewonnene Kohle vor; geeigneter wäre die aus möglichst harzfreiem Holze, Linden, Pappeln, auch Buchenholz dargestellte Kohle. Für Zahnpulver sollte nur aus weichem, leichtem Holz gewonnene Kohle verwendet werden, um die bei Anwendung von Kohlenpulver als Zahnreinigungsmittel häufig beobachtete Abschleifung des Emails der Zähne zu vermeiden.

Die gewöhnliche Meilerkohle ist häufig nicht völlig gebrannt, entwickelt beim Erhitzen Rauch oder Flamme, weshalb ein abermaliges Ausglühen vorgeschrieben wird.

Physikalische Eigenschaften. Die gewöhnliche Kohle enthält neben amorphem Kohlenstoff und den Aschenbestandtheilen des Holzes, aus welchen sie gewonnen wurde, namentlich noch Feuchtigkeit, und wenn sie nicht sehr stark geglüht ist, unvollständig zersetzte organische Substanz, die sich durch Behandeln der Kohle mit starker Salzsäure entziehen lässt. Auch bei der medicinischen Anwendung der Kohle kommen nur ihre physikalischen Eigenschaften in Betracht. Diese aber sind sehr verschieden, je nach dem Materiale, das benützt, und nach der Temperatur, bei der die Darstellung bewirkt wurde. Nur Kohle, die aus organischen Substanzen bereitet wird, die ohne vorher zu schmelzen verkohlen und daher die Form und Structur des verkohlten Körpers erkennen lassen, besitzen jene Porosität, welcher sie ihre Anwendbarkeit verdanken.

Absorptionsvermögen für Gase. Die poröse Kohle zeichnet sich dadurch aus, dass sie Gase, riechende und färbende, auch bitter schmeckende Stoffe aufnimmt und selbst chemische Zersetzungen hervorruft. Frisch ausgeglühte Holzkohle absorbirt rasch Luft und Wasserdampf und nimmt dabei bis 15 Procent an Gewicht zu. Aus leichtem Holz bei mässiger Hitze dargestellte Kohle erweist sich dabei wirksamer, als dichte, bei Weissglut erhaltene Kohle. Auch der Grad der Zerkleinerung ist von Einfluss. Sehr feines Kohlenpulver und grosse Stücke Kohle absorbiren weniger Gas als Kohlenpulver von mässig feinem Korn. Durch den in den Poren der Kohle verdichteten Sauerstoff wird die Oxydation — Verwesung organischer, in der Kohle absorbirter oder mit derselben in nahe Berührung gebrachter Substanzen — beschleunigt und zugleich der Fäulnissgeruch behoben. Die Menge von Gas, welche die Kohle absorbirt, ist verschieden; von schwerer condensirbaren Gasen wird weniger, von leicht condensirbaren mehr aufgenommen. Kohle, welche schon mit einem Gase gesättigt ist, absorbirt wenig von einem zweiten, wenn nicht etwa beide eine chemische Verbindung eingehen, wie z. B. Chlor und Wasserstoff.

Aber nicht blos aus der Luft, auch aus Flüssigkeiten werden von leichter Holzkohle riechende Substanzen sehr leicht und mehr als von dichter Holz- oder von Thierkohle aufgenommen (Entfuseln von weingeistigen Flüssigkeiten). Ist Kohle mit riechenden Substanzen gesättigt, so wirkt sie nicht mehr. Durch Ausglühen bei Abschluss der Luft erhält die Kohle wieder, wiewohl nicht vollständig, ihre Wirksamkeit. Für gelöste Stoffe.

Auf färbende und bitter schmeckende Substanzen wirkt die Holzkohle schwächer als die Thierkohle, von welcher die aus Blut dargestellte weit wirksamer sich erweist, als die Knochenkohle. Ausser und neben Farbstoffen scheidet die Thierkohle auch andere anorganische und organische Verbindungen ab. Neben Farbstoffen werden zugleich auch Kalk und Kalisalze zurückgehalten. Schüttelt man gepulverte Thierkohle mit Lösungen von Metallsalzen, so werden aus denselben die Basen, Blei, Kupfer, Zink etc., entzogen und nach langer Einwirkung sogar reducirt. Thierkohle nimmt insbesondere auch Alkaloide und Bitterstoffe aus Lösungen auf, die durch kochenden Alkohol derselben wieder entzogen werden können. Dieses Verhalten wird mitunter benützt, um etwa vorhandene krystallisirbare Alkaloide, z. B. Strychnin im Biere u. dgl. zu fixiren und nachzuweisen.

Die vegetabilische wie die animalische Kohle büssen an ihrer Wirksamkeit ein, wenn sie der Luft längere Zeit ausgesetzt waren. Sie sollen daher nur im frisch ausgeglühten Zustande verwendet werden.

Da bereits gebrauchte Kohle unwirksam ist, auch durch die sogenannte Wiederbelebung durch Ausglühen oder Auslaugen mit Säuren oder Alkalien die volle Wirksamkeit nicht hergestellt wird, so soll zu medicinischen Zwecken nur Kohle verwendet werden, welche noch keine andere Verwendung gefunden hat. Es ist daher nöthig, die gepulverte Kohle vor ihrer Benützung zu prüfen. Sie muss ein vollkommen lockeres, geschmakloses Pulver sein, beim Erhitzen ohne Flamme verglimmen. Die Holzkohle soll einen (2 Procent nicht übersteigenden) Aschenrückstand hinterlassen (Thierkohle gibt 86—88 Procent Asche), und beim Verglimmen weder einen brenzlichen Geruch, noch eine Flamme entwickeln. Mit Wasser ausgekocht, soll ein Filtrat erhalten werden, das weder sauer, noch alkalisch reagirt. Beim Auslaugen mit Aetzkalilösung darf kein Ammoniak, mit verdünnter Schwefelsäure kein Schwefelwasserstoff, mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, keine Lösung erhalten werden, die durch Schwefelwasserstoff getrübt wird. Prüfung auf die Qualität.

Beim Entfärben von Lösungen ist darauf zu achten, dass die Wirkung der Kohle durch Wärme gefördert, aber bei fortgesetztem Kochen wieder abgeschwächt wird. Man bringt daher die gefärbte Flüssigkeit allerdings aber nur bis zum Sieden, trägt die gepulverte Kohle ein, schüttelt oder verrührt das Gemisch durch einige Minuten und filtrirt dann. Bei verlängertem Kochen geht nicht selten der fixirte Farbstoff wieder in Lösung und wird selbst bei Anwendung einer grösseren Kohlenmenge die Entfärbung nicht vollständig.

Carbonium sulfuratum. Sulfidum Carbonii. Schwefelkohlenstoff. Alkohol sulfuris. CS_2.

Der Schwefelkohlenstoff hat antiseptische und Parasiten vernichtende Wirkungen, er verhindert die Schimmelbildung, besonders an leicht faulenden Früchten, und wird daher auch als Conservirungs- und Desinfectionsmittel empfohlen.

Gewonnen wird der Schwefelkohlenstoff, indem man Schwefeldämpfe in eigens construirten Apparaten durch glühende Kohlen leitet. Da die Kohle stets Wasserstoff enthält, so bildet sich nebenbei auch Schwefelwasserstoff. Es enthält der rohe Schwefelkohlenstoff stets Schwefel in Auflösung und überdies sehr übelriechende schwefelhältige Verbindungen. Durch Schütteln des Rohproductes mit Quecksilber oder mit etwa $^1/_2$ procentiger Quecksilberchloridlösung und nachfolgendes wiederholtes Rectificiren über reines, fettes Oel (etwa 2 Procente) lassen sich diese Verunreinigungen vollständig entfernen. Reindarstellung.

Eigenschaften. Der reine Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit von nicht unangenehm ätherischem Geruche, siedet bei 46° und zeigt bei 15° das specifische Gewicht 1·272. Er bleibt noch bei — 110° flüssig, sein Dampf ist sehr leicht entzündlich, an der Luft verbrennt er mit blauer Flamme zu Kohlensäure und schwefliger Säure. Mit Sauerstoff gemengt (im Verhältnisse von 1 Volum zu 3 Volumen) detonirt der Schwefelkohlenstoffdampf sehr heftig, wenn er mit einer Flamme in Berührung kommt. In einer Atmosphäre von Stickoxyd verbrennt er mit glänzend blauer Flamme. Dem Lichte einige Zeit ausgesetzt, färbt sich der Schwefelkohlenstoff gelb und nimmt den unangenehmen Geruch der rohen Verbindung an. Am Sonnenlichte scheiden sich rothbraune Flocken von Einfach-Schwefelkohlenstoff ab.

In Wasser ist der Schwefelkohlenstoff unlöslich. In Alkohol, Aether, Fetten und ätherischen Oelen ist er leicht löslich. Der Schwefelkohlenstoff dient als Lösungsmittel für Jod, Phosphor, Schwefel und findet ausgedehnte Anwendung bei Entfettung von fettreichen Samen etc., zur Entfettung der Wolle und zum Lösen von Harzen. Die Lösung des Jods in Schwefelkohlenstoff wirkt oxydirend, die des Phosphors reducirend. Aus einer Auflösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff gelingt es schwer, durch Destillation den letzteren zu trennen, weil zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper eine solche Anziehung besteht, dass eine weit höhere Temperatur zur Trennung erforderlich ist, als jene, bei welcher der Schwefelkohlenstoff siedet. Es findet daher bei einem bestimmten Verhältnisse des Gehaltes der Lösung an Phosphor ein stossweises, explosionartiges Sieden statt. Phosphorhältiger Schwefelkohlenstoff hinterlässt, auf einem porösen Körper verdunstet, fein vertheilten Phosphor, der an der Luft Feuer fängt und verbrennt.

Verhalten zu Basen. Der Schwefelkohlenstoff löst sich bei längerem Stehen mit wässerigem Ammoniak zur dunkelbraunrothen Flüssigkeit auf, welche Schwefelkohlenstoff, Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium enthält. Beim Mischen mit weingeistigem Ammoniak bildet sich Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium. Bei Einwirkung auf Schwefelammonium und Ammoniak entsteht Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium, welches jedoch beim Erwärmen auf 90—100° in Schwefelwasserstoff und Schwefelcyanammonium zerfällt. Das Verhalten des Schwefelkohlenstoffes zu weingeistigem Ammoniak wird zum Nachweise von Schwefelkohlenstoff in Gasgemengen benützt. Leitet man ein schwefelkohlenstoffhältiges Gas durch eine weingeistige Ammoniakflüssigkeit, der einige Tropfen Bleizuckerlösung zugesetzt sind, so entsteht anfänglich ein gelbrother, dann schwarzer Niederschlag.

Die Verbindungen des Schwefelkohlenstoffes mit Metallen entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Salzen der Kohlensäure und werden Sulfocarbonate, auch thiokohlensaure Salze genannt. Aus denselben lässt sich durch Salzsäure die Thiokohlensäure, $CS(HS)_2$, abscheiden. Sie bildet ein schweres, rothbraunes Oel, das in Wasser unlöslich ist, unangenehm riecht und sehr leicht, namentlich bei gelinder Wärme, in Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff zerfällt. Dieselbe Zersetzung erleiden die Thiocarbonate der schweren Metalle; sie bilden Schwefelmetalle und Schwefelkohlenstoff, wenn sie mit Wasser erwärmt werden.

Reactionen. Als qualitatives Reagens für Sulfocarbonate dient eine bis zur Farblosigkeit verdünnte ammoniakale Nickellösung, die bei den geringsten Spuren eines Sulfocarbonates eine johannisbeerrothe Färbung, bei mehr einen violetten Niederschlag gibt. Zum Nachweise von freiem Schwefelkohlenstoff bringt man einige Tropfen des Untersuchungsobjectes mit weingeistigem Ammoniak zusammen, dampft im Wasserbade zur Trockene ab und löst in Wasser auf. Die Lösung gibt mit Eisenchlorid und Salzsäure die rothe Färbung, welche das Schwefelcyanammonium erzeugt. Die Reinheit des Schwefelkohlenstoffes ergibt sich aus dem Geruche, der Farblosigkeit und aus der neutralen Reaction. Eine Probe, mit Wasser geschüttelt, darf der wässerigen Lösung nicht die Eigenschaft ertheilen, Lackmustinctur zu röthen. Mit Bleiessig geschüttelt, darf sich keine braune Färbung — von Schwefelwasserstoff bewirkt — einstellen.

ebenso darf sich auf der Oberfläche des Schwefelkohlenstoffes keine Haut von schwarzem Schwefelquecksilber bilden, wenn man denselben mit einem Tropfen Quecksilber schüttelt. (Bewirkt durch gelösten Schwefel.)

Phosphorus. Phosphor. Atomgewicht 31.

Von den Modificationen des Phosphors ist nur der gewöhnliche in arzneilicher, dieser und der rothe Phosphor in technischer Verwendung. Beide Modificationen werden nur fabriksmässig dargestellt.

Zur Gewinnung des gewöhnlichen Phosphors werden die weissgebrannten Säugethierknochen verwendet. Man zieht dieselben zunächst mit verdünnter Schwefelsäure aus, wobei einerseits Gyps, anderseits Calciummonophosphat gebildet wird. Letzteres trennt man vom ausgeschiedenen Gyps. Die das saure Calciumphosphat ($H_4Ca(PO_4)_2$ enthaltende Lösung wird eingedampft, die erhaltene concentrirte Lauge mit grobem Kohlenpulver zu einem dicken Brei geformt und dieser vollends getrocknet. Die trockene Masse wird in eigens construirten Retortenöfen der Destillation unterworfen, wobei das beim scharfen Austrocknen in Metacalciumphosphat verwandelte saure Orthophosphat zum Theile zersetzt wird, derart, dass als Glührückstand Tricalciumphosphat in der Retorte bleibt, während der dabei frei gewordene Phosphor in den Vorlagen condensirt wird. 3 Molecüle Metacalciumphosphat, $3\,Ca(PO_3)_6 + 10\,C = 4\,P + Ca_3(PO_4)_2 + 10\,CO$ geben 4 Atome (1 Molecül) Phosphor. Ein Drittheil des im angewandten Materiale enthaltenen Phosphors bleibt als Calciumphosphat im Rückstand. Das in den Vorlagen erhaltene Product muss entweder durch nochmalige Destillation oder durch Pressen des unter Wasser geschmolzenen Phosphors durch einen Ledersack oder durch porösen Stein gereinigt werden. Gewinnung.

Der in dieser Art gewonnene gewöhnliche, octaëdrische Phosphor ist, wenn er frisch bereitet im Dunkeln aufbewahrt wird, farblos oder schwach gelblich gefärbt; wenn er langsam erstarrt, fast vollkommen durchsichtig, beim raschen Erstarren trübe und fettglänzend, bei niederer Temperatur spröde, schon bei 15^0 weich, biegsam wie Wachs; sein specifisches Gewicht ist bei 10^0 1·83. Er schmilzt unter Wasser bei 44^0 zu einer farblosen Flüssigkeit. Sein Siedepunkt wird verschieden, zwischen 250—290^0 liegend, angegeben. Uebrigens verdampft der Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur; die von ihm aufsteigenden Dämpfe leuchten im Dunkeln in sauerstoffhältiger Atmosphäre und verbreiten einen Knoblauchgeruch. Dabei wird soviel Wärme frei, dass grössere Phosphormengen dadurch schmelzen und sich entzünden können; es muss daher der Phosphor stets unter Wasser aufbewahrt werden. Bei 60^0 entzündet sich der Phosphor an der Luft und verbrennt mit blendend weissem Lichte zu Phosphorsäureanhydrid. Bei längerer Aufbewahrung unter Wasser bedecken sich die Phosphorstangen mit einem weissen Ueberzug, welcher dadurch entsteht, dass dessen Oberfläche durch den im Wasser gelösten Sauerstoff corrodirt wird, wodurch die krystallinische Structur hervortritt. Diese macht sich noch bemerkbarer, wenn man den Phosphor längere Zeit mit stark verdünnter Salpetersäure in Berührung lässt. Eigenschaften.

In Wasser ist der Phosphor kaum löslich; dasselbe erhält jedoch den Geruch und Geschmack des Phosphors und leuchtet beim Schütteln mit Luft auch nach dem Filtriren. In Weingeist ist der Phosphor sehr schwer löslich; Aether, ätherische Oele, Fette, heisse Essigsäure lösen geringe Mengen, leichter dagegen löst sich derselbe in den Halogenverbindungen des Phosphors (Chlor-, Brom-, Jodphosphor), im Terpentinöl, im Benzol, Chlorschwefel, im flüssigen Schwefelphosphor und insbesondere im Schwefelkohlenstoff, von dem 1 Theil nicht weniger als 18 Theile Phosphor zu verflüssigen vermag. Derartige Lösungen geben unter nicht näher bekannten Umständen ein explosives Product. Aus vorerwähnten Lösungen krystallisirt der Phosphor beim Verdampfen des Lösungsmittels unter Abschluss der Luft in demantglänzenden, regelmässigen Octaëdern oder Rhombendodekaëdern. In sehr feiner Vertheilung erhält man

den Phosphor durch Schütteln desselben mit warmem Weingeist oder mit warmen Lösungen von Gummi, Kleister, kohlensaurem Ammoniak etc. In seinem chemischen Verhalten zeigt der Phosphor starke Affinitäten. Wie mit Sauerstoff, verbindet er sich auch directe mit Schwefel, den Halogenen, bei erhöhter Temperatur mit den meisten Metallen. Mit Wasserstoff und Stickstoff geht der Phosphor keine directen Verbindungen ein, mit Jodwasserstoff jedoch, sowie mit Bromwasserstoff erzeugt er Phosphoniumjodid und -bromid, neben Bildung von Phosphorbijodid. Mit Chloraten verpufft der Phosphor bei geringster Reibung. Mit kaustischen Alkalien oder alkalischen Erden gekocht, entwickelt er selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas unter Bildung unterphosphorigsaurer Salze.

Der gewöhnliche Phosphor wirkt auf den Organismus höchst giftig. Als Arznei darf er nur in sehr kleinen Dosen verabreicht werden. Die deutsche Pharmacopoe normirt die Maximaldosis auf 1 Milligramm, pro die auf 5 Milligramme, Mengen, die auf gewöhnlichen Apothekerwaagen nicht mehr sicher abzuwägen sind. Dabei käme doch auch die rasche Oxydation des Phosphors in Bedacht zu ziehen, die auch nicht durch fette Oele hintanzuhalten ist. Das Einathmen von Phosphordämpfen veranlasst die Phosphornekrose.

Amorpher Phosphor.

Der amorphe, rothe Phosphor bildet sich schon, wenn der gewöhnliche Phosphor dem Tageslichte ausgesetzt ist; er wird an der Oberfläche rasch gelb oder roth bis braunroth gefärbt. Diese Umwandlung erfolgt aber auch schon in der Wärme; sie beginnt bei 215° und geht schnell vor sich zwischen 240—250° unter Abschluss der Luft, ist jedoch nie vollständig, selbst wenn die Erhitzung bis acht Tage fortgesetzt wird. Dagegen erzielt man die Umwandlung schon nach wenigen Minuten, wenn in geschlossenen Gefässen der Phosphor auf 300° erhitzt wird. Durch die Einwirkung des Jods wird ebenfalls die Umwandlung des weissen Phosphors in rothen verursacht. Nach Brodie vermag 1 Atom Jod 400 Atome Phosphor zu verwandeln, wenn man den geschmolzenen Phosphor mit Jod mischt und erhitzt. Bei 100° wird die Masse roth, bei 130° scheidet sich ein rothes Pulver ab, bei 160° wird das ganze Product fest und explodirt bei 200°.

Der rothe Phosphor bildet entweder ein amorphes, dunkelrothes Pulver oder compacte, rothbraune, oft metallisch glänzende Stücke von muscheligem Bruche. Er ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in allen Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors und, wenn von diesem frei, nicht giftig. An der Luft ist er selbst bei langem Liegen unveränderlich, durch Reiben wird er nicht zur Entzündung gebracht; er leuchtet nicht, seine Entzündungstemperatur liegt bei etwa 260°. Während weisser Phosphor im Chlor sich selbst entzündet, verbindet sich der rothe damit erst beim Erhitzen. In Chlorwasser und Salpetersäure oxydirt er sich leichter, als gewöhnlicher Phosphor; mit Brom verbindet er sich unter Feuererscheinung, mit Jod erst beim Erhitzen, mit Schwefel bei etwa 230°. Mit chlorsaurem Kalium zusammengerieben, findet unter Feuererscheinung Verpuffung statt, ebenso beim Schlag. Mit Salpeter gemengt, bleibt Reibung wirkungslos; beim Erhitzen brennt das Gemenge ruhig ab. Metallsaure Verbindungen, Bleisuperoxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, bewirken, mit amorphem Phosphor zusammengerieben, Entzündung. Mit Kaliumdichromatlösung und verdünnter Schwefelsäure wird rothgefärbter, gewöhnlicher Phosphor entfärbt. Ammoniak wirkt nicht auf den amorphen Phosphor, kochende Kalilauge löst ihn unter Entwicklung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

Der in compacten Stücken im Handel vorkommende amorphe Phosphor enthält stets weissen Phosphor eingeschlossen, entzündet sich daher häufig beim Zerreiben oder Zerbrechen der Stücke. Uebrigens ist auch der als scharlach- oder carmoisinrothes Pulver vorkommende amorphe Phosphor meist nicht frei von gewöhnlichem Phosphor, weshalb er in Folge von Oxydation an der Luft eine saure Reaction besitzt und feucht erscheint.

Eine dritte Modification, der sogenannte metallische oder rhomboëdrische Phosphor, wird erhalten, wenn man Phosphor mit Blei in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit bis nahe zur Rothgluth erhitzt.

Die häufigste Verunreinigung des weissen, wie des rothen Phosphors ist die mit Arsen und Schwefel. Erstere lässt sich sehr schwierig und unter grossem Verlust an Phosphor beseitigen. Nachgewiesen werden beide Verunreinigungen durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure und Prüfung der erhaltenen Lösung einerseits auf Schwefelsäure, anderseits auf Arsensäure in der beim Artikel Acidum phosphoricum angegebenen Art.

Nachweis des Phosphors in Vergiftungsfällen.

Um Phosphor in Vergiftungsfällen nachzuweisen, ist es vor Allem angezeigt, durch Vorproben sich zu informiren, ob wahrscheinlich eine Phosphorvergiftung vorliegt. Zu dem Ende nimmt man eine Probe des Untersuchungsobjectes, nachdem man es auf seine Reaction geprüft und dann im Dunkeln in einem lufthältigen Kölbchen geschüttelt hat, um zu sehen, ob sich ein Leuchten oder doch weisse Dämpfe während des Schüttelns einstellen und auch der Geruch nach Phosphor auftrete. Sollte dies selbst nach dem Erwärmen und Ansäuern des Inhalts mit Schwefelsäure nicht der Fall sein, so ist die Anwesenheit von Phosphor wenig wahrscheinlich. Man bringt hierauf in den Kolbenhals zwei Streifen reinen Filterpapiers, von denen der eine mit salpetersaurer Silberlösung, der andere mit verdünntem Bleiessig benetzt und beide an einem lose schliessenden Pfropf befestigt werden, doch so, dass sie sich nicht gegenseitig berühren. Man lässt dieselben bei gewöhnlicher Temperatur etwa 12—24 Stunden der Einwirkung des Kölbcheninhalts ausgesetzt. Hat sich während dieser Zeit das mit Silber benetzte Papier geschwärzt, während das Bleipapier farblos blieb, so ist die Anwesenheit von weissem Phosphor zu vermuthen, weil die Schwärzung in diesem Falle nicht durch Schwefelwasserstoff, sondern nur durch die Phosphordämpfe bewirkt werden konnte, die, in phosphorige Säure verwandelt, die Abscheidung von metallischem Silber veranlassen. Wäre gleichzeitig auch das Bleipapier geschwärzt worden, so verliert die Schwärzung des Silberpapieres ihre Bedeutung, weil dieselbe auch durch Schwefelwasserstoff bedingt sein kann.

Zum Nachweise des Phosphors bringt man hierauf eine grössere Menge des Untersuchungsobjectes, wo nöthig in zerkleinertem Zustande und mit Wasser genügend gemischt, in einen Destillirapparat, säuert mit Schwefelsäure an, verbindet das Destillirgefäss mit einer Dampfableitungsröhre, welche durch ein mit kaltem Wasser gespeistes Kühlrohr erkältet wird und bis in den Bauch eines als Vorlage dienenden Kölbchens mündet. Das Destillirgefäss wird je nach Beschaffenheit des Untersuchungsobjectes entweder auf offenem Feuer oder in einem Sandbade zum Kochen erhitzt. Ist die Masse consistenter, so wird, um das Anbrennen oder Stossen zu vermeiden, das Destillirgefäss im Wasserbade erhitzt, während aus einem Siedekolben Wasserdämpfe in das Destillirgefäss eingeleitet werden. Enthält das Untersuchungsobject Phosphor, so entweichen mit den Wasserdämpfen auch Phosphordämpfe, die während der Condensation im Kühlapparate ein anhaltendes Leuchten erzeugen, weshalb, um dieses besser wahrnehmen zu können, die Destillation im Dunkelraume vorgenommen werden muss. Bei etwas erheblicher Menge Phosphor sammeln sich auch kleine Körnchen desselben in der Vorlage an. Im Destillate ist jedenfalls phosphorige Säure, sei es durch eine Lösung von salpetersaurem Silber oder von Quecksilberchlorid nachzuweisen. 1 Milligramm Phosphor in 200 Grammen Untersuchungsflüssigkeit bewirkt noch ein deutliches Leuchten, das bei einer halbstündigen Destillation anhält.

Durch die gleichzeitige Anwesenheit von Alkohol, Aether, Terpentinöl, Chloroform, sowie durch die Gegenwart löslicher Silber-, Quecksilber-, Blei-, Kupfer-, Wismuthsalze wird das Leuchten verhindert; von den erstgenannten flüchtigen Stoffen jedoch nur so lange, bis sie überdestillirt sind. Unerlässlich für das Zustandekommen des Leuchtens ist es, dass in die Dampfabzugsröhre Luft zutreten kann. Findet wegen Sauerstoffmangels die Bildung weisser, leuchtender Dämpfe nicht mehr statt, so kann man

dasselbe hervorrufen, wenn das Sieden momentan unterbrochen wird, wodurch in Folge der Condensation der Dämpfe Luft in das Destillirgefäss eintritt, worauf bei wieder eintretendem Sieden sich auch das Leuchten einstellt. Aus diesem Grunde darf auch die Dampfabzugsröhre nicht in die abdestillirte Flüssigkeit tauchen.

Zeigt sich das Phosphorleuchten und finden sich auch Phosphorkörnchen in der Vorlage, so ist der Beweis für die Anwesenheit des Phosphors erbracht; fehlen letztere und ist auch das Leuchten nicht deutlich genug wahrnehmbar gewesen, so muss durch weitere Behelfe die Anwesenheit des Phosphors ermittelt werden. Phosphor ertheilt einer Wasserstoffflamme, wenn er in einer äusserst geringen Menge vorhanden ist, im Kerne der Flamme eine grüne Färbung. Bringt man daher eine Probe der in der Vorlage angesammelten Flüssigkeit in einen Wasserstoffentwicklungsapparat, aus dem das entweichende Wasserstoffgas aus einer engen Spitze austritt, so zeigt der innere Kegel der entzündeten Gasflamme eine smaragdgrüne Färbung, wenn überhaupt die zugesetzte Flüssigkeit Phosphor oder phosphorige Säure enthielt. Da jedoch Aether, Alkohol, thierische Substanzen das Auftreten der grünen Flamme ebenfalls verhindern, so wird nicht das Destillat, wie es ist, zu dieser Flammenreaction benützt, sondern Phosphorsilber, das sich vollkommen reinigen lässt, zuvor erzeugt. Zu dem Ende beschickt man ein Kölbchen mit gekörntem reinen Zink und stärker verdünnter Schwefelsäure, setzt die zu prüfende Flüssigkeit zu und lässt dann das entwickelte Wasserstoffgas durch einen mit verdünnter salpetersaurer Silberlösung beschickten Absorptionsapparat gehen (am zweckmässigsten durch eine U-förmige, an den Biegungstellen zu Kugeln aufgeblasene Röhre). Mit dem Wasserstoff gelangen reducirende Phosphorverbindungen in die Silberlösung und bilden neben Ausscheidung von metallischem Silber zugleich auch Phosphorsilber. Dieses wird abfiltrirt, ausgewaschen und in einen Wasserstoffentwicklungsapparat gebracht. Das entwickelte und über Chlorcalcium getrocknete Gas lässt man durch eine feine Platinspitze austreten und entzündet es. Die Anwendung einer Platinspitze ist erforderlich, weil die Flamme des aus einer Glasröhre austretenden Wasserstoffs meist gelb gefärbt ist und daher die Entwicklung des grünen Kegels beeinträchtigt. Bei diesem Verfahren wird nur die Anwesenheit von Phosphor oder niederer Oxydationsstufen desselben nachgewiesen. Legt man einen besonderen Werth darauf, nachzuweisen, dass das Untersuchungsobject elementaren Phosphor enthält, so wird zunächst das mit Wasser verdünnte und zerkleinerte Untersuchungsobject in einen geräumigen Kolben gebracht und angesäuert. Der Kolben wird einerseits mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat, anderseits mit einem Kugelapparat verbunden, der neutrale, salpetersaure Silberlösung enthält. Ist durch die aus dem Boden des Kolbens austretende Kohlensäure die Luft aus dem Kolben und seinem Inhalt vollkommen verdrängt, so erwärmt man den Kolben am Wasserbade einige Stunden lang, währenddem ein langsamer Strom Kohlensäure durchgeleitet wird. War Phosphor vorhanden, so entweicht derselbe unoxydirt und bewirkt in der Silberlösung die Abscheidung von Phosphorsilber, das, wie oben, näher geprüft wird.

Als Gegenmittel bei Phosphorvergiftungen ist eine Mischung aus 1 Theile gebrannter Magnesia und 8 Theilen Chlorwasser, das mit Wasser verdünnt wird, besonders empfohlen.

Sulfur. Schwefel. Atomgewicht 32. **Sulfur depuratum. Sulfur sublimatum. Sulfur praecipitatum. Lac sulfuris.**

Nach den Vorschriften der Pharmacopoe ist nebst den käuflichen Schwefelblumen in den Apotheken der Schwefel in zwei Formen, als Sulfur depuratum und als Sulfur praecipitatum, vorräthig zu halten. Für die Darstellung beider sind Bereitungsvorschriften gegeben. Der im Handel vorkommende Stangenschwefel ist vom pharmaceutischen Gebrauche ausgeschlossen; in seiner Beschaffenheit unterscheidet er sich, wenn er, was gewöhnlich der Fall ist, aus dem Rohschwefel durch Destillation ge-

wonnen wurde, in Nichts von den Schwefelblumen des Handels, nur löst er sich zumeist vollständig in Schwefelkohlenstoff auf, während die Schwefelblumen amorphen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel in etwas grösserer Menge neben krystallisirtem Schwefel enthalten. Die durch die Gewinnungsarten bedingten Verunreinigungen sind dieselben. Stangenschwefel und Schwefelblumen enthalten Spuren von Kohle, Sauerstoffverbindungen des Schwefels, die sich durch saure Reaction kundgeben, sehr geringe Mengen feuerbeständiger Beimengungen, zuweilen Selen, häufiger Arsen, als Schwefelarsen.

Für den arzneilichen Gebrauch müssen daher die Schwefelblumen gereinigt werden. Dies geschieht durch das Waschen der Schwefelblumen (Flores sulfuris loti). Nach Vorschrift der Pharmacopoe werden 100 Theile durch ein Sieb geschlagen, mit 70 Theilen Wasser und 10 Theilen Ammoniak zu einem dünnen Brei verrieben, einen Tag lang unter öfterem Umrühren stehen gelassen, dann der Bodensatz von der Flüssigkeit getrennt, vollständig mit Wasser ausgewaschen, auf einem Spitzbeutel gesammelt, ausgepresst, zerkleinert, bei mässiger Wärme getrocknet und durch ein Sieb geschlagen. Reinigung der Schwefelblumen.

Das fertige Präparat darf auf Lackmus weder alkalisch, noch sauer reagiren, darf beim Schütteln mit Ammoniak nichts Lösliches abgeben und beim Verbrennen nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen. Die ammoniakale Flüssigkeit darf weder nach Zusatz von Salzsäure allein, noch nach Hinzufügen von Schwefelwasserstoff eine Trübung oder Ausscheidung von gelbem Schwefelarsen bewirken. Die Prüfung mit Schwefelwasserstoffwasser ist erforderlich, weil der Schwefel neben Schwefelarsen auch arsenige Säure enthalten kann. Selen kommt wohl im Schwefel seltener, und zwar dann vor, wenn derselbe aus selenhältigem Kiese gewonnen wurde; der sicilianische Schwefel ist frei davon. Selenhältiger Schwefel hat eine mehr röthliche Farbe. Wird eine grössere Probe mit Cyankaliumlösung gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und mit Salzsäure angesäuert, so darf weder sogleich, noch nach einiger Zeit eine röthliche Trübung von ausgeschiedenem Selen sich einstellen. Die Auflösung des Selens kann auch durch Digeriren des Schwefels mit neutralem schwefligsaurem Kalium bewirkt werden. Es löst sich schwefligsaures Selenkalium, aus dem durch Zusatz von Säuren alles Selen in rothen Flocken gefällt wird.

Bei Aufbewahrung der gereinigten Schwefelblumen an feuchter Luft wird wieder Säurebildung veranlasst, wodurch das Präparat neuerdings eine saure Reaction erlangt. Um so sorgfältiger muss daher das Präparat bewahrt werden.

Die Darstellung des präcipitirten Schwefels, der Schwefelmilch, Lac sulfuris, geschieht aus der sogenannten Kalkschwefelleber, für deren Darstellung verschiedene Vorschriften bestehen, daher sie eine wechselnde Zusammensetzung hat, so dass von dieser sowohl die Ausbeute an gefälltem Schwefel, als auch die Beschaffenheit des Präparates beeinflusst wird. Darstellung der Schwefelmilch.

Die zweckmässigste Darstellungsmethode ist jene, bei welcher man auf 3 Molecüle Calciumoxyd 12 Atome (6 Molecüle) Schwefel in Reaction bringt. Hiebei bilden sich 2 Molecüle Fünffach-Schwefelcalcium und 1 Molecül unterschwefligsaures Calcium, $3\,CaO$ (= 168 Gewichtstheile) + $12\,S$ (= 384 Gewichtstheile) = $2\,CaS_5 + CaS_2O_3$. Es sind somit theoretisch auf 168 Theile Kalk und 384 Theile Schwefel oder, im einfachsten Verhältnisse ausgedrückt, auf 7 Theile Kalk 16 Theile Schwefel zu nehmen. Mit Rücksicht auf die im gewöhnlichen Aetzkalk vorkommenden Verunreinigungen pflegt man gewöhnlich auf 1 Theil Kalk 2 Theile Schwefel zu nehmen. Dadurch wird jedoch umsomehr Calciumoxysulfuret gebildet, von je besserer Beschaffenheit der Kalk ist. Das Oxysulfuret scheidet sich zum Theile aus der erkaltenden Lösung ab, fordert eine grössere Menge Salzsäure zur Zersetzung und liefert geringere Ausbeuten an gefälltem Schwefel. Buchholz hat daher empfohlen, einer Schwefelleberlösung soviel Schwefel beim Kochen zuzusetzen, bis sie vollkommen gesättigt ist. Die österreichische Pharmacopoe verwendet auf 200 Gewichtstheile Kalk 500 Gramme Schwefel, also um

43 Gramme mehr, als zur Herstellung von Fünffach-Schwefelcalcium erforderlich wäre, entspricht somit der Vorschrift von Buchholz.

Auszuführen ist die Vorschrift der Pharmacopoe in folgender Art. Der frisch gebrannte Aetzkalk wird in einem eisernen Kessel mit dem sechsfachen Gewichte Wasser übergossen. Ist er zu einer dünnen Milch zerfallen, so bringt man ihn zum Kochen und trägt nach und nach die mit Wasser aufgerührten Schwefelblumen unter beständigem Umrühren ein, bis die vorgeschriebene Menge beider (etwa die dreifache vom Gewichte des Kalks) zugesetzt ist. Das Kochen wird unter fleissigem Umrühren eine Stunde lang unterhalten, das verdampfende Wasser jeweilig ersetzt. Zeigt die gelbe Färbung der Lösung keine Zunahme an Intensität der Farbe, so unterbricht man das Kochen, lässt den Bodensatz absetzen und seiht die überstehende Flüssigkeit in eine angewärmte Flasche ab. Den abgeschiedenen Rückstand bringt man vom Colirtuch in den Kessel zurück und kocht ihn mit der Hälfte vom ursprünglichen Gewichte Wasser neuerdings eine halbe Stunde aus. Die Lösung wird gleichfalls in die Flasche abgeseiht. Die solcher Art gewonnenen Flüssigkeiten bleiben unter Abhaltung der Luft stehen, bis sie völlig geklärt sind. Die völlig geklärte Lösung wird mittelst eines Winkelhebers, dessen kürzere Schenkel nicht bis zum Bodensatz reichen darf, in ein geräumiges Gefäss abgezogen, in welchem die mit der dreifachen Menge Wasser verdünnte Salzsäure unter sehr energischem Umrühren in feinem Strahle zugefügt wird.

Der Zusatz von Salzsäure muss unter beständigem Umrühren und so vorsichtig geschehen, dass es nicht zu localer Ausscheidung von Wasserstoffsupersulfid komme, das durch seine ölige Beschaffenheit den gefällten Schwefel zusammenklebt und demselben einen dauernden Geruch nach Schwefelwasserstoff ertheilt. Es darf aber auch nicht die Salzsäure bis zum Auftreten der sauren Reaction zugesetzt werden, weil, sobald das Fünffach-Schwefelcalcium zersetzt ist, die Zersetzung des unterschwefligsauren Calciums an die Reihe kommt und die dabei auftretende schweflige Säure Schwefel sowohl aus der unterschwefligen Säure, als aus dem Schwefelwasserstoff zur Ausscheidung kommt ($CaS_2O_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + SO_2 + S + H_2O$ und $SO_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + 3\,S$, der in seinen Eigenschaften nicht mehr dem aus dem Calciumpolysulfuret abgeschiedenen gleicht, nicht die feine Zertheilung des letzteren zeigt, vielmehr weich und zähe ist und erst allmälig erhärtet. Auch aus dem noch wichtigeren Grunde darf der Zusatz der Salzsäure nur so lange stattfinden, als die Lösung noch eine alkalische Reaction zeigt, weil nur unter diesem Umstande die Fällung von Schwefelarsen verhindert wird, welches in dem zur Darstellung verwendeten Schwefel enthalten sein könnte. Sobald daher die deutlich gelbe Färbung der Lösung an Deutlichkeit abnimmt, muss vor jedem Zusatz von Salzsäure die Reaction der Lösung mittelst rothem Lackmuspapier in einer abfiltrirten Probe ermittelt werden. Als ungefähren Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Menge der zuzusetzenden Salzsäure sei hervorgehoben, dass von den 200 Grammen Aetzkalk, die bei Bildung des Calciumpolysulfurets in Anwendung kommen, theoretisch nur 133 Theile in Fünffach-Schwefelcalcium verwandelt werden und diese 728 Gramme Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·12 zur Umwandlung in Chlorcalcium erfordern. War der Kalk unrein, so hat er sich beim Kochen mit Schwefel nicht vollständig gelöst, und es wird daher um so weniger Salzsäure benöthigt werden, je mehr ungelöst geblieben war. Die von der Pharmacopoe angedeutete Menge (etwa 700 Gramme) wird in den seltensten Fällen verbraucht werden, und es wird daher schon viel früher, wenn etwa 600 Gramme zugesetzt worden sind, mit dem weiteren Zusatze sparsam vorgegangen werden müssen.

Ist man mit der Zersetzung nicht weiter gegangen, als bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt, so scheidet sich der Schwefel fein vertheilt ab und es erfolgt eine baldige Klärung der Lösung. Ist im wohl bedeckten Gefässe die Klärung erfolgt, so zieht man die überstehende Flüssigkeit mit dem Heber ab, wäscht wiederholt mit Wasser, dem man, wenn die Lösung grösstentheils wegge-

waschen ist, etwas Salzsäure zusetzt, und beendet wieder mit reinem, destillirtem Wasser die Waschung dann, wenn in dem ablaufenden Wasser durch salpetersaures Silber keine Opalisirung mehr entsteht. Der auf dem Filter oder Seihtuche gesammelte Niederschlag wird, mässig abgepresst, bei etwa 30⁰ getrocknet. Die Trocknung bei höherer Temperatur veranlasst eine theilweise Oxydation des fein vertheilten Schwefels, wodurch das fertige Präparat eine saure Reaction erlangt.

Prüfung des Präparates

Der gefällte Schwefel bildet ein feines, gelblich weisses, geruch- und geschmackloses, amorphes Pulver, das sich in Schwefelkohlenstoff vollständig löst, wenn die Fällung nach Vorschrift ausgeführt wurde, und, in einem Porzellanschälchen erhitzt, verbrannt keinen oder nur einen höchst geringen Rückstand lassen soll. Mit Ammoniak digerirt, darf das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure keinen gelben Niederschlag oder auch nur eine Trübung von Schwefelarsen hervorrufen. Die Handelswaare ist häufig stark gypshältig und kann auch mit Stärke gefälscht sein. Kocht man eine Probe mit Wasser, so darf dasselbe auf Zusatz von 1 Tropfen Jodtinctur nicht blau gefärbt und im Filtrate durch Chlorbaryum keine Fällung hervorgerufen werden. Etwa vorhandener kohlensaurer Kalk gibt seine Anwesenheit durch Aufbrausen nach Zusatz von einer Säure kund. Bleibt beim Auflösen in Schwefelkohlenstoff eine erheblichere Menge Schwefel ungelöst, so wurde die Ausfällung des Schwefels mit überschüssiger Salzsäure durchgeführt. Aus Kalischwefelleber dargestellte Schwefelmilch ist stets schmutzig-grauweiss und riecht hepatisch.

Eigenschaften.

Der Schwefel kommt in zweierlei Krystallformen, in rhombischer und in monokliner, ausserdem auch amorph vor. Je nach diesen Modificationen sind auch die Eigenschaften des Schwefels bis zu einem gewissen Grade verschieden. Im Allgemeinen stellt derselbe bei gewöhnlicher Temperatur einen blassgelben, spröden, beim Reiben negativ elektrisch werdenden Körper vor, der in Wasser unlöslich ist, in Alkohol und Aether wenig, reichlicher in Benzol, Steinöl, Terpentin, Chlorschwefel, insbesondere in Schwefelkohlenstoff sich auflöst, desgleichen in Schwefelammonium. Bei sehr niederen Temperaturen scheint die Farbe des Schwefels blasser, bei feinster Vertheilung weiss. Bei höheren Temperaturen nimmt er eine dunklere Färbung an. Bei 114·5⁰ schmilzt der Schwefel zu einer klaren, gelben Flüssigkeit. Gewöhnlich bleibt aber der geschmolzene Schwefel beim Erkalten unter dieser Temperatur noch flüssig und erstarrt erst bei 111⁰. Nicht selten wird auch diese Temperatur als Schmelzpunkt des Schwefels angegeben. Steigert man die Temperatur des geschmolzenen Schwefels weiter bis 160⁰, so färbt er sich dunkler und wird zähflüssig, so dass zwischen 200—250⁰ derselbe so dickflüssig ist, dass er beim Neigen des Gefässes nicht mehr ausfliesst. Gegen 330⁰ nimmt er wieder eine dünnflüssigere Beschaffenheit an, bis er bei etwa 448⁰ sich in einen dunkel braunrothen Dampf verwandelt, der einen eigenthümlichen schwachen Geruch besitzt.

Der in der Natur vorkommende Schwefel krystallisirt in rhombischen Octaëdern; dieselbe Krystallgestalt zeigt der aus Schwefelkohlenstoff, aus Chlorschwefel und aus Benzol auskrystallisirte Schwefel. Derlei Krystalle finden sich auch manchmal in der Sublimationskammer und beim langsamen Abkühlen von grossen Massen geschmolzenen Schwefels. Das specifische Gewicht desselben ist 2·05—2·07. Lässt man geschmolzenen Schwefel erkalten und entleert das Gefäss in dem Momente, wo sich an der Oberfläche eine Krystalldecke gebildet hat, so erscheint die Wand des Gefässes mit langen, biegsamen, monoklinen Nadeln bekleidet, die nach längerer Aufbewahrung ihre Durchsichtigkeit verlieren, spröde werden und in Conglomerate kleiner, rhombischer Octaëder verwandelt werden. Der monocline Schwefel hat das specifische Gewicht 1·96—1·98, schmilzt erst bei 120⁰ und löst sich ebenso wie der octaëdrische Schwefel in Schwefelkohlenstoff auf; aus dieser Lösung krystallisirt er jedoch in rhombischen Octaëdern.

Der amorphe Schwefel wird durch Zersetzung von Schwefelwasserstoff und von Schwefelverbindungen aus wässerigen Lösungen abgeschieden, aber auch durch rasche

Abkühlung einer Lösung von Schwefel in siedendem Glycerin wird derselbe in sehr feiner Vertheilung erhalten. Einige Zeit auf etwa 300° erhitzter und dann plötzlich abgekühlter Schwefel bleibt auch nach dem Erkalten noch weich und elastisch und wird zum grösseren Theile in Schwefelkohlenstoff, wie der amorphe Schwefel, nicht gelöst; nach einiger Zeit geht er in krystallinischen Zustand zurück.

Schwefelmetalle.

Der Schwefel fängt, bis 260° erhitzt, Feuer und verbrennt zu schwefliger Säure. Aetz- und kohlensaure Alkalien sowie die Hydroxyde von Baryum, Strontium, Calcium lösen in der Wärme den Schwefel auf und bilden neben unterschwefligsaurem Salze Sulfoverbindungen. Die schweren Metalloxyde geben, mit Schwefel zusammen erhitzt, schweflige Säure und Schwefelmetall. Viele Metalle lassen sich auch directe durch Zusammenschmelzen mit Schwefel in Schwefelmetalle, Sulfüre, Sulfide und Polysulfide verwandeln. Die Schwefelverbindungen der Alkalien lösen sich ohne Zersetzung in Wasser auf. Die einfachen Schwefelmetalle, z. B. Schwefelkalium, K_2S, zerlegen sich dabei aber in Sulfhydrate, KSH, und Kaliumhydroxyd, KOH ($K_2S + H_2O = KSH + KOH$). Eine ähnliche Umsetzung erleiden die Schwefelverbindungen der alkalischen Erden. $2\,CaS + 2\,H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2$. Die schweren Schwefelmetalle sind in Wasser unlöslich, ziehen aber, wenn sie auf nassem Wege dargestellt wurden, zumeist Sauerstoff an und erleiden eine theilweise Oxydation. Dieser unterliegen nicht blos die alkalischen, sondern auch die aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle. Die in Wasser gelösten Schwefelmetalle unterliegen gleichfalls der oxydirenden Einwirkung der Luft; dabei wird der ausgeschiedene Schwefel von dem noch unzersetzten Sulfuret aufgenommen und solcher Art ein Polysulfid gebildet.

Qualitativer und quantitativer Nachweis.

Die einfachste Methode, um Schwefel in einer Verbindung nachzuweisen, besteht darin, dass man dieselbe mit entwässertem, kohlensaurem Natrium und etwas Kohle mischt und zusammenschmilzt (am einfachsten auf Holzkohle mit der Löthrohrflamme). Man erhält bei Anwesenheit von Schwefel eine gelb gefärbte Masse (Hepar), die, mit verdünnter Säure betupft, Schwefelwasserstoff entwickelt und auf eine blanke Silbermünze gelegt und mit Wasser befeuchtet, einen schwarzen Fleck von Schwefelsilber erzeugt. Bringt man eine Probe der Schmelze in Wasser gelöst mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium zusammen, so erhält man selbst bei sehr verdünnten Lösungen eine violette Färbung. Reine Schwefelalkalien werden damit in concentrirter Lösung purpurroth, Sulfide, die überschüssigen Schwefelwasserstoff enthalten, blau gefärbt. Ueberschüssiges Alkali erzeugt stets eine violette Färbung.

In organischen Substanzen lässt sich der Schwefel in gleicher Weise durch Zusammenschmelzen mit kohlensauren Alkalien oder durch vorsichtiges Erhitzen der völlig trockenen Substanz mit etwas Natriummetall nachweisen.

Behufs quantitativer Bestimmung überführt man den Schwefel der zu prüfenden Substanz mittelst Oxydation in Schwefelsäure. Dies geschieht durch Behandeln mit Salpetersäure oder mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure oder durch Zusammenschmelzen mit einem Gemisch aus Salpeter und Soda.

Aqua destillata. Destillirtes Wasser. Moleculargewicht 18.

Die Pharmacopoe fordert vom destillirten Wasser einen Grad der Reinheit, den das aus Dampfentwicklungsapparaten von der gewöhnlichen Construction der Dampfkessel, aus Beindorf'schen Apparaten, grösseren Wasserbädern etc. condensirte Wasser nicht besitzt, es muss vielmehr dasselbe durch Destillation aus der Destillirblase gewonnen und dabei von vorneherein auf die Beschaffenheit des dazu benützten gewöhnlichen Wassers Bedacht genommen werden (vergl. Bd. III, pag. 33).

Beschaffenheit des Destillirapparates.

Zur Darstellung des destillirten Wassers sollte eine nur für diesen Zweck bestimmte Destillirblase verwendet werden. Destillirapparate, die nicht blos zur Herstellung des destillirten Wassers, sondern auch zur Abdestillirung von Weingeist, Aether, aromatischen Wässern u. dergl. gemeinschaftlich verwendet werden, be-

dürfen der sorgfältigsten und umständlichsten Reinigung vor jeder Verwendung. Destillirblasen, in welchen sich in Folge häufigen Gebrauches Kesselstein abgesetzt hat, können reine Destillate nicht geben, weil an dem Kesselstein Fuselöle, Ammoniakbasen, ätherische Oele u. dergl. so anhaften, dass sie nicht durch Abspülen und auch nicht durch Ausblasen mit Dampf sofort verflüchtigt werden, sondern sich nur mit dem Kesselstein selbst gründlich entfernen lassen. Dabei ist noch zu berücksichtigen, dass, wenn durch irgend eine Veranlassung saure Dämpfe in den Innenraum eines Destillirapparates gelangen, die Bildung einer Oxydhaut an den Wandungen des Kessels und von Metallsalzen die unvermeidliche Folge ist und die durchziehenden Wasserdämpfe Theilchen davon mit sich führen und solcher Art das Destillat verunreinigen.

Qualität des zu destillirenden Wassers.

Das in der Natur vorkommende Wasser ist nicht absolut rein. Regen- und Schneewasser enthalten nebst den aus der Luft absorbirten Gasen Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, auch Ammoniumalze und andere, sowohl mineralische, als organische Substanzen, die theils als Dampf, theils als Staub in der Atmosphäre enthalten sind. Sowie das aus der Luft niederfallende Wasser den Boden berührt, nimmt es auch aus diesem Bestandtheile auf. Diese verschiedenen Beimengungen sind theils flüchtig, theils nichtflüchtig, gehen deshalb bei der Destillation entweder mit den Wasserdämpfen über oder bleiben als Rückstand.

Aehnlich, nur reichlicher beladen mit derlei Substanzen, sind das Quell- und Flusswasser, sowie das durch Brunnen zu Tage geförderte Grundwasser. Gelangen in diese Zuflüsse fäulnissfähige und in Fäulniss begriffene Substanzen, so kann es auch vorkommen, dass die Scheidung in flüchtige und nichtflüchtige Stoffe nicht schon bei Beginn der Destillation, sondern während des ganzen Verlaufes derselben vor sich geht, somit alle Fractionen des Destillates mit flüchtigen Zersetzungsproducten verunreinigt werden können.

Vorprüfung.

Daraus ergibt sich, wie unerlässlich es bei der Darstellung von reinem destillirten Wasser ist, von vorneherein sich von der Beschaffenheit des gewöhnlichen Wassers, das zur Destillation verwendet werden soll, Kenntniss zu verschaffen. Hat man nur minder gutes Brunnenwasser zur Verfügung, so wird, wo dies ausführbar ist, es räthlich sein, sich des Regenwassers zur Destillation zu bedienen, aber dasselbe bei länger anhaltendem Regen erst dann zu sammeln, wenn durch den anfangs niedergefallenen Regen die Auffangfläche bereits reiner geworden ist.

Ist man nur auf schlechtes Brunnenwasser angewiesen, so muss dieses vor der Destillation einem Reinigungsverfahren unterworfen werden. Dies besteht darin, dass man vor Allem unter Berücksichtigung der localen Verhältnisse, welche die Reinheit der Wasserquelle beeinflussen, die Klarheit und Farbe, den Geruch und Geschmack des Wassers prüft und dann eine Wasserprobe mit Kalkwasser, eine zweite mit übermangansaurem Kalium und eine dritte Probe mit einer Auflösung von schwefelsaurer Thonerde oder Alaun versetzt und beachtet, welche Erscheinungen hiebei eintreten. Bewirkt Kalkwasser sofort eine reichlichere Fällung, so ist damit die Anwesenheit grösserer Mengen von freier oder an Basen gebundener Kohlensäure angedeutet, und weil die im Wasser vorkommende Kohlensäure vorwiegend das Endproduct der Oxydation organischer Stoffe darstellt, so weist dieselbe darauf hin, dass das Wasser im Contact mit organischen, der Verwesung unterliegenden Stoffen sich befindet oder befunden hat. Der Geruch und Geschmack des Wassers geben hierüber nähere Auskunft, besonders wenn an erwärmtem Wasser diese Prüfung vorgenommen wird. Die Prüfung mit übermangansaurem Kalium bezweckt die Orientirung über die Menge der im Wasser enthaltenen Mengen von organischer Substanz, beziehungsweise über die Mengen oxydirbarer Substanzen. Die Probe ist vergleichsweise anzustellen. Man bringt einerseits 100 Cubikcentimeter destillirtes und anderseits 100 Cubikcentimeter des zu prüfenden Wassers in Glascylinder von gleichem Querschnitte, setzt beiden etwa 5 Cubikcentimeter concentrirte, reine Schwefelsäure zu, erwärmt auf 80—90° und setzt dann aus einer Burette die übermangansaure Kaliumlösung vorsichtig

tropfenweise zuerst dem destillirten Wasser zu, bis es bleibend roth gefärbt ist. Wenige Tropfen genügen. Dann versetzt man das zu prüfende Wasser gleichfalls mit der Permanganatlösung, bis der gleiche bleibende Farbenton erreicht ist, und vergleicht die hiezu verbrauchte Menge mit der, welche beim destillirten Wasser erforderlich gewesen war. Je grösser die Differenz ist, desto mehr oxydable Substanz enthält das Wasser, wobei noch zu beachten ist, dass die stickstoffhältigen, aus den Bestandtheilen des thierischen Organismus abstammenden organischen Substanzen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Ammoniak bilden, welches im Verlaufe der Destillation des Wassers entstehen und dadurch Anlass zur Verunreinigung des Destillates geben kann. Durch die Probe mit einer Auflösung von Alaun oder schwefelsaurem Aluminium wird die Menge der im Wasser vorhandenen suspendirten Substanzen angezeigt und zugleich eine vollkommenere Klärung des Wassers bewirkt. Die durch dieses Reagens auftretende Trübung wird bedeutend in alkalisch reagirenden Wässern gesteigert; in dem Niederschlage finden sich dann auch die im Wasser enthaltenen Mikroorganismen.

Reinigungsverfahren bei stärker verunreinigtem Brunnenwasser.

Je nachdem die vorangeführten Proben positive Resultate geben, ist das zur Destillation bestimmte Wasser vorerst in einem geeigneten Gefässe mit entsprechenden Mengen von Kalkmilch und Alaunlösung zu versetzen, nach erfolgter Klärung das über dem Bodensatz befindliche Wasser abzuziehen und dann, mit 0·5 Procent einer gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat versetzt, weitere 24 Stunden stehen zu lassen, endlich der Destillation zu unterwerfen und zwar, falls das Wasser eine deutliche alkalische Reaction zeigen sollte, unter Zusatz von saurem schwefelsaurem Natrium oder Kalium, um die Bildung von Ammoniak während des Verlaufes der Destillation zu verhindern. Ein Zusatz von freier Säure ist unzulässig, weil dadurch aus den Chlorverbindungen Chlorwasserstoff abgeschieden und mit den Wasserdämpfen verflüchtigt würde.

Ausführung der Destillation.

Die sorgfältigst gereinigte Destillirblase wird mit der abgemessenen Menge Wasser bis höchstens $^3/_4$ ihres Fassungraumes gefüllt, zum Kochen gebracht und darin ohne Unterbrechung erhalten, bis etwa $^3/_4$ der ganzen Menge abdestillirt sind. Ein Nachfüllen von frischem Wasser darf während der Destillation nicht stattfinden. Das anfänglich übergehende Destillat enthält die flüchtigen Bestandtheile des verwendeten Wassers: Kohlensäure, Ammoniak, Spuren von flüchtigen organischen Substanzen und von Chlorverbindungen. Dasselbe ist so lange zu beseitigen, als besondere Proben des Destillates durch Auflösungen von Bleizucker, salpetersaurem Silber und von Kaliumquecksilberjodid eine Trübung erzeugt wird. Bei Anwendung von reinen Quellwässern ist dies der Fall, wenn etwa das erste Zwölftheil des Wassers abdestillirt ist. Die hierauf abzielende Vorschrift der Pharmacopoe darf jedoch nicht nach ihrem Wortlaute befolgt werden, denn je nach Beschaffenheit des verwendeten Wassers wird das eine Mal schon eher, als bis das erste Zwölftheil abdestillirt ist, ein probehältiges Wasser übergehen, das andere Mal aber die völlige Reinheit des Destillates bei dieser Menge noch nicht erreicht sein. Eine zuverlässige Andeutung, wann die Vorlage zu wechseln sei, wird jedenfalls durch die Vornahme der erwähnten Proben gegeben. Die Destillation ist zu unterbrechen, wenn etwa $^3/_4$ der gesammten Menge als Destillat gewonnen wurden.

In grösseren Laboratorien sind continuirliche Destillirapparate im Gebrauche. Sie haben häufig die Einrichtung, dass die heissen Wasserdämpfe zuerst ein System von Wasserbädern umspülen und darnach erst in die Kühlschlange eintreten. Sie liefern ein für die meisten chemischen Arbeiten genügend reines Wasser, sofern sie mit Wasser gespeist werden, welches nahezu frei von Ammoniak und sehr arm an organischen Substanzen ist. Ist in solche Apparate aus was immer für einem Anlass eine Flüssigkeit gerathen, die Riechstoffe, freies Ammoniak oder andere flüchtige organische Verbindungen enthält, so dauert es Wochen, bis diese Stoffe vollkommen, ungeachtet des fortgesetzten Betriebes des Apparates, wieder aus demselben entfernt worden sind.

Prüfung des Destillates.

Das destillirte Wasser muss eine vollständig farb-, geruch- und geschmacklose, klare Flüssigkeit darstellen, die gegen Lackmus und Phenolphtalëin sich völlig neutral verhält. 20 Cubikcentimeter derselben dürfen, in einem Platinschälchen bei gelinder Wärme verdunstet, nicht den geringsten Rückstand hinterlassen und besondere Proben derselben, mit Salpetersäure angesäuert und einerseits mit einer Lösung von Baryumnitrat, anderseits mit Silbernitrat versetzt, selbst nach einiger Zeit keine Opalisirung hervorrufen. Ebenso darf oxalsaures Ammonium in einer Wasserprobe keine die Anwesenheit von Kalk andeutende Reaction und auch eine Auflösung von Quecksilberchlorid (empfindlicher wäre eine filtrirte Auflösung von Quecksilberjodid in Jodkalium und Kaliumlauge, vergl. unten) keine weisse, durch freies Ammoniak erzeugte Trübung hervorbringen.

Mit dem gleichen Volum Schwefelwasserstoffwasser vermischtes destillirtes Wasser darf selbst nach Hinzufügen von Ammoniak keine Färbung oder Trübung bewirken. Die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Probe mit Bleiessig ist eine collective und wird dadurch nicht blos kohlensaures Blei gefällt, sondern auch bei Anwesenheit von Ammoniak oder von Schwefelsäure sowie von organischen Substanzen eine Trübung erzeugt. Da das destillirte Wasser nicht nur aus der Luft bei längerem Stehen Kohlensäure, sondern auch aus der Laboratoriumsluft Ammoniak aufnimmt, so empfiehlt es sich, die Bleireaction mit der Reaction auf Kalkwasser zu controliren und erstere als minder bedeutungsvoll anzusehen, wenn das destillirte Wasser mit dem gleichen Volum Kalkwasser vermischt keine Veränderung hervorruft. Auch die deutsche Pharmacopoe lässt sich an der Kalkwasserprobe genügen. Der Vorrath von destillirtem Wasser soll an einem kühlen, von ammoniakalen und sauren Dämpfen geschützten Orte aufbewahrt werden.

Die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Prüfung mit Kaliumpermanganat stellt die Forderung, dass 0·5 Cubikcentimeter der zehntelnormalen Permanganatlösung zu 100 Cubikcentimetern des destillirten, bis 100° erwärmten und mit 5 Cubikcentimetern Schwefelsäure versetzten Wassers gesetzt, eine bleibendere Rothfärbung bewirken sollen. Um diese Färbung hervorzurufen, genügen für die vorgeschriebene Wassermenge wenige Tropfen der Permanganatlösung; da die Pharmacopoe 0·5 Cubikcentimeter derselben zulässt, so ergibt sich, dass damit allerdings eine sehr geringe Menge oxydationsfähiger Substanzen — organischer, salpetriger Säure — im destillirten Wasser zugestanden ist. Dieses Zugeständniss lässt sich damit begründen, dass jedes destillirte Wasser, welches nicht mit Zusatz von übermangansaurem Kalium destillirt wird, Spuren organischer Substanz enthält.

Natürliches Wasser.

Die Verwendung des destillirten Wassers bei Herstellung pharmaceutischer Präparate ist eine nach den Vorschriften der Pharmacopoe sehr ausgedehnte; nur bei wenigen Präparaten kommt das natürliche Wasser in Gebrauch. Bei der sehr ungleichen Beschaffenheit dieser Wässer liegt es nahe, ihre Verwendbarkeit sowohl in hygiener, wie in technischer Beziehung zu berücksichtigen. So wie nicht jedes Wasser zum Genusse sich eignet, ebenso kann nicht jedes den Anforderungen der Technik genügen und bedarf es daher einer genaueren Kenntniss über die qualitative und quantitative Zusammensetzung der natürlichen Wässer, beziehungsweise der analytischen Methoden, nach welchen deren Beschaffenheit zu ermitteln ist.

Während des Kreislaufes aufgenommene Bestandtheile: *a)* aus der Luft;

Das auf der Erde vorhandene Wasser unterliegt einem steten Kreislauf; es verdampft von der Oberfläche der Erde in die Atmosphäre, in deren kühleren Schichten es sich zu Wasserdampf verdichtet, zugleich die in der Atmosphäre vorhandenen Dämpfe aufnimmt und damit beladen in der Form von Thau, Reif und meteorischen Niederschlägen wieder auf die Erde zurückkehrt. Auf den Erdboden gelangt, ändert das Wasser seinen chemischen Bestand, je nach der physikalischen Beschaffenheit der Bodenfläche fliesst es theils als Tagwasser nach dem nächsten Wasserlaufe ab, zum Theile sickert es in denselben ein, nimmt einerseits Bestandtheile aus der Unterlage auf, gibt andere dagegen ab und trägt so zur Verwitterung der Gesteine bei. Das Meteorwasser wird Verwitterungswasser, gelangt je nach der

Durchlässigkeit der Erdschichten in letztere, währenddem es den Lösungs- und Umsetzungsprocess fortsetzt, bis es endlich auf undurchlässige Schichten trifft, sich daselbst als Grundwasser sammelt und nach der Richtung des grössten Gefälles in Bäche, Flüsse, Seen abfliesst oder als Quelle wieder zu Tage tritt. Die Brunnen stellen künstlich erschlossene, vom Grundwasser gespeiste Quellen dar.

Während dieses Kreislaufes hat das Wasser aus der Luft deren Bestandtheile im Verhältnisse ihrer Absorptionsfähigkeit und Löslichkeit aufgenommen. Solcher Art kommen die elementaren Bestandtheile, Sauerstoff und Stickstoff, ferner Kohlensäure, Ammoniak, salpetrige und Salpetersäure in's Meteorwasser, von dem auch das Kochsalz aus den in der Luft schwebenden Staubtheilchen aufgenommen wird. Die Meteorwässer reissen auch den Staub mit sich, dessen unlösliche Bestandtheile, darunter Mikroorganismen, darin suspendirt bleiben. Die Anwesenheit der letzteren bedingt die im Regenwasser auftretende faulige Gährung.

b) aus dem Boden. Aus dem Erdboden nimmt das mit Kohlensäure und den vorerwähnten Stoffen beladene Wasser die Verbindungen auf, welche theils für sich in Wasser löslich sind, theils durch Vermittlung der Kohlensäure gelöst werden. Die Menge der organischen Materie, welcher das Wasser während seines Kreislaufes begegnet, tritt im Vergleiche zur Menge von Mineralsubstanz sehr zurück. Die auf der Oberfläche und in den oberen Erdschichten vorhandenen organischen Stoffe unterliegen bei genügendem Luftzutritt einer raschen Verwesung und werden mineralisirt, so dass nur die während dieser Oxydation ausgeschiedenen, schwieriger oxydirbaren Stoffe — Huminkörper — vom Wasser in kleiner Menge gelöst werden.

Bei der begrenzten Anzahl von Elementen, aus denen die mineralischen Verbindungen, die den überwiegenden Theil der Erdoberfläche bilden, bestehen, wird es verständlich, dass auch die natürlichen Wässer, insolange sie von den Zuflüssen des menschlichen und thierischen Haushaltes und den Verunreinigungen des technischen Betriebes unbeeinflusst bleiben, auch nur eine beschränkte Anzahl von Substanzen enthalten. Nebst den durch das Absorptionsvermögen des Wassers gebundenen gasigen Bestandtheilen der Luft trifft man als gemeinsame Bestandtheile der natürlichen Wässer Sulfate, Nitrate und Nitrite, Phosphate und Chloride des Ammoniaks und der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums, ferner die durch die Kohlensäure in Lösung gehaltenen Carbonate des Calciums, des Magnesiums und des Eisens, ferner Kieselsäure, Thonerde, die löslichen Antheile der Humusstoffe, und zwar in Mengenverhältnissen, die allerdings wechseln, jedoch, soweit aus den zahlreichen Wasseranalysen hervorgeht, in 100.000 Theilen Wasser nachstehende Maximalwerthe nicht übersteigen.

Maximalgrenzen. Der Abdampfrückstand beträgt nicht mehr als 50 Theile, die Menge von Calcium und Magnesiumoxyd erhebt sich nicht über 18—20 Theile, das Chlornatrium nicht über 3·3—5 Theile (2—3 Theile Chlor), die Schwefelsäure (SO_3) nicht über 8—10 Theile, die Salpetersäure beträgt nicht mehr als 0·5—1·5 Theile. Ammoniak und salpetrige Säure fehlen entweder ganz oder sind in kaum nachweisbaren Spuren enthalten. Die durch den Gehalt an organischen Stoffen bedingte Oxydationsfähigkeit der natürlichen Wässer beansprucht für 100.000 Theile nicht mehr als 0·6—0·8, höchstens 2 Theile Kaliumpermanganat.

Nur ausnahmsweise treten, ohne dass aussergewöhnliche Verunreinigungen in Frage kommen, einzelne der vorerwähnten Verbindungen in erheblicherer Menge auf; immerhin beträgt aber die Gesammtmenge der gelösten und schwebenden Bestandtheile nur Hundertel- und äusserst selten Zehntelprocente.

Liegen also Wässer vor, deren chemische Bestand die vorstehenden maximalen Mengenverhältnisse übersteigt, so darf mit Grund angenommen werden, dass diese Wässer durch andersartige Zuflüsse verunreinigt sind.

Meteorwasser. Was nun die Beschaffenheit der verschiedenen Arten des natürlichen Wassers betrifft, so ist das Meteorwasser das reinste, insoferne es aus staubarmer Atmosphäre niedergefallen und auf reinen Flächen gesammelt worden ist. Dessen

Zusammensetzung richtet sich nach der Beschaffenheit der Luftschichten, aus welchen es niederfällt. Sammelt man gleichzeitig Regen- oder Schneewasser aus verschiedenen Höhen, so zeigt sich das der Erde nächst gesammelte Wasser reicher an Bestandtheilen, als jenes, das in höheren Luftschichten aufgefangen wurde. Von den bereits vorstehend genannten Bestandtheilen schwankt der Ammoniakgehalt zwischen 0·02 bis 0·6, der Gehalt an Salpetersäure zwischen 0·1 bis 1 in 100.000 Theilen. Die Gesammtmenge des Abdampfrückstandes, der grösseren Theils aus organischen Substanzen und aus Chloriden und Sulfaten des Natriums und Calciums besteht, erreicht nur wenige Einheiten auf 100.000 Theile Wasser, der Kochsalzgehalt insbesondere schwankt zumeist zwischen 0·2 bis 2 Theilen.

Von den Quell- und Brunnenwässern sind diejenigen am reinsten, welche direct aus den atmosphärischen Niederschlägen stammend in unbebauten, gebirgigen Gegenden nach dem Durchsickern durch dünne, humusreiche Erdschichten sich auf einem aus schwierig zersetzbarem Gestein bestehenden Untergrund sammeln. Sie enthalten meist nur wenige Hunderttausendstel gelöster fester Stoffe und unterscheiden sich von den Meteorwässern dadurch, dass sie frei von suspendirten Stoffen, von Salpetersäure und von Ammoniak sind. Quell- und Brunnenwässer.

Quell- und Brunnenwässer, welche kalkfreie Gebirgsformationen auf weiteren Strecken durchsickert haben, erlangen einen etwas grösseren Gehalt an gelösten Stoffen, der einige Zehntausendstel erreicht, wenn kalkhaltige Formationen durchflossen werden; grössere Mengen gelöster Substanzen, zumal von Natrium, Calcium und Magnesiumsalzen, darunter besonders Gyps und Chlornatrium, treten auf, wenn die Wässer während ihres unterirdischen Laufes gyps-, salz- und kohlehältige Schichten durchsetzen. Nach E. Reichardt's Untersuchungen enthalten 100.000 Theile Wasser:

Aus der Formation des	Abdampfrückstand	Salpetersäure N_2O_5	Chlor	Schwefelsäure SO_3	Kalk	Magnesia	Die organischen Stoffe beanspruchten $KMnO_4$
Granits	2·44	—	0·33	0·39	0·97	0·25	0·31
„	21·00	—	Spur	1·03	4·48	2·10	0·09
Basalts	15·00	—	Spur	0·34	3·16	2·80	0·04
Thonschiefers	6·00	—	0·88	0·17	0·28	0·36	0·35
„	18·00	Spur	1·06	1·00	4·40	1·08	0·42
Bunten Sandsteins	9·00	—	0·75	—	1·00	0·36	0·05
Bunten Sandsteins	30·00	0·40	0·32	0·34	9·52	0·72	0·18
Muschelkalks	32·50	0·02	0·37	1·37	12·90	2·90	0·14
Dolomitischen Kalks	41·80	0·23	Spur	3·40	14·00	6·50	0·11

Die erheblichen Unterschiede, welche Wässer derselben Formation in ihrer Zusammensetzung zeigen, sind einerseits durch die Mengenverhältnisse bedingt, in welchen die einzelnen chemischen Verbindungen als Bestandtheile der Formation auftreten, anderseits dadurch verursacht, dass die Mengenverhältnisse, in denen einzelne Stoffe vom Wasser aufgenommen werden, nicht ausschliesslich von der chemischen Beschaffenheit der durchsetzten Gesteinsschichten, sondern auch von anderen Einflüssen abhängig sind.

Der Gehalt des Bach-, Fluss- und Seewassers an gelösten Bestandtheilen ist zunächst von der Zusammensetzung der ober- und unterirdischen Zuflüsse, welche sie erhalten, und von der in Wasserläufen eintretenden Selbstreinigung des Wassers abhängig. Offene sowohl stehende wie fliessende Wässer sind der Verunreinigung mit schwebenden Substanzen ausgesetzt; sie verlieren aber Kohlen- Bach-, Fluss- und Seewasser.

säure, durch deren Vermittlung die Carbonate des Calciums, Magnesiums etc. gelöst erhalten werden. In Folge dessen scheidet sich auch eine entsprechende Menge dieser Carbonate aus. Da man nach dem Gehalte an Calcium- und Magnesiumverbindungen die Wässer in harte und weiche zu unterscheiden pflegt, so zeigt die Mehrzahl der Bach- und Flusswässer eine nur geringe Härte. Die Zusammensetzung des Wassers grösserer Flüsse, des Rheins, der Elbe, der Donau zeigt in Beziehung auf die Menge der festen Bestandtheile sehr geringe Unterschiede; sie beträgt für 100.000 Theile 25·0—26·0. An oxydationsfähigen Stoffen ist das Flusswasser durchgängig reicher, als das Quellwasser der verschiedenen Gebirgsformationen.

Der chemische Bestand aller natürlichen Wässer ist keineswegs ein constanter. Er ist beeinflusst von Temperatur- und Witterungsverhältnissen und von den Jahreszeiten. Die Unterschiede treten an den der Erdoberfläche näher gelegenen Wässern mehr hervor, als bei jenen, die aus tieferen Erdschichten kommen. Die Differenzen bewegen sich innerhalb weiter Grenzen.

Durch oberirdische Zuflüsse verursachte Aenderungen des chemischen Bestandes.

Besondere Verhältnisse zur Aenderung des chemischen Bestandes des Brunnenwassers, beziehungsweise zu dessen Verunreinigung sind in dem Untergrunde bewohnter Orte gegeben. Auf einem verhältnissmässig kleinen Raume sammeln sich grosse Massen von Unrath aller Art, der unter dem Einflusse von ungeformten Fermenten und Mikroorganismen und unter Betheiligung des Sauerstoffs der Luft in Fäulniss übergeht, dessen zahlreiche Producte von Oberflächenwasser gelöst in die Erdschichten gelangen und daselbst ihrem Zersetzungsprocesse weiter unterliegen. Die mit Fäulnissproducten beladenen Wässer nehmen auch die Mineralverbindungen auf, die theils in den thierischen Dejectionen enthalten sind, theils sich in den zersetzten organischen Substanzen finden, theils aber auch durch die bei der Fäulniss gebildeten Säuren, Kohlensäure und Salpetersäure, aus den Bestandtheilen des Bodens entstehen. Solcher Art erlangen die Wässer von Brunnen, welche durch derartige Zuflüsse gespeist werden, eine Beschaffenheit und Zusammensetzung, die nicht blos quantitativ, sondern auch qualitativ wesentlich von der ursprünglichen abweicht. Es überwiegen die für sich in Wasser löslichen Salze und macht sich in ihnen ein grösserer Gehalt an Kalisalzen bemerkbar. Die Chloride, Nitrate und Sulfate überwiegen die durch Kohlensäure in Lösung erhaltenen Carbonate, ungeachtet auch die Menge der Erdalkalien und der Kohlensäure grösser ist; selbst phosphorsaure Verbindungen sind in nachweisbaren Mengen vorhanden, die in reinen Quellwässern fehlen. Je nach der Menge der noch im Verwesungszustande befindlichen organischen Substanzen erweist sich auch der Sauerstoffgehalt, welchen jedes natürliche Wasser absorbirt enthält, geringer. Reines Wasser absorbirt bei 0° und 760 Millimeter Druck aus der Luft 24·7, bei 15° 17·9 Volumen eines Gasgemisches, das in 100 Theilen 34·08 Sauerstoff und 65·92 Stickstoff enthält. Sonach enthält reines Wasser auf 1 Theil absorbirten Sauerstoff 2 Raumtheile Stickstoff. Wasser, welches oxydirbare Stoffe enthält, ist an Sauerstoff um so ärmer, je mehr in Verwesung begriffene Substanzen in demselben vorhanden sind.

Solche durch Fäulnissproducte verunreinigte natürliche Wässer, möge deren Mineralisirung bereits erreicht oder noch im Zuge sein, eignen sich nicht als Genuss- und Brauchwasser, da unter den insbesondere aus Proteïnsubstanzen hervorgehenden Fäulnissproducten einige positiv giftige Eigenschaften besitzen, deren Nachweis im Wasser äusserst umständlich und mit so grossen Schwierigkeiten verbunden ist, dass man auf denselben bei Wasseranalysen überhaupt verzichten und sich auf allgemeine Reactionen auf die Anwesenheit organischer Substanzen beschränken muss. Solche Wässer müssen daher als sanitär bedenklich angesehen werden, wenn auch ein directer Nachweis der positiv gesundheitsschädlichen Stoffe nicht beigebracht werden kann.

Nachweis der verdächtigen Provenienz des Wassers.

Der Nachweis der verdächtigen Provenienz solcher Wässer lässt sich indessen in anderer Art führen. Abgesehen von den intensiveren Reactionen auf organische Substanzen, die solche Wässer geben, von ihrer Armuth an Sauerstoff und ihrem höheren Kohlensäuregehalte und Härtegraden weisen dieselben

grössere Mengen von Ammoniak und, wenn der Verwesungsprocess noch im Zuge ist, auch von salpetriger Säure neben Salpetersäure, zuweilen selbst von Schwefelwasserstoff auf. Sie besitzen auch einen grösseren Gehalt an Kaliumverbindungen, welche einerseits dem Harne, anderseits faulenden Fleischtheilen ihren Ursprung verdanken, desgleichen an Sulfaten, Nitraten und Chloriden, sowie an Carbonaten des Natriums, Calciums und Magnesiums. Von den durch die Fäulnissprocesse dem Wasser zugeführten Stoffen werden einige während der Bodenfiltration rascher wieder entfernt, so insbesondere die nur suspendirten Reste organischer Materien, die leichter oxydirbaren organischen Verbindungen, das Ammoniak und die salpetrige Säure, und in Folge der mit den Mineralbestandtheilen des Bodens stattfindenden Reactionen auch die Phosphate und die Kaliumverbindungen, die mit den kalkhältigen Silicaten sich in unlösliche kalihältige Silicate umsetzen. Dagegen bleiben die Sulfate, Nitrate, Chloride des Natriums, Calciums und Magnesiums in Lösung, selbst wenn die Wässer einer längeren Bodenfiltration unterliegen.

Finden sich in Wässern durch das Mikroskop und durch chemische Reactionen die vorerwähnten leichter veränderlichen und daher rascher entfernbaren Bestandtheile vor und sind insbesondere nur noch die gelöst bleibenden Salze in grösseren Quantitäten zugegen, so ist damit die Verunreinigung der Wässer mit Fäulnissstoffen nachgewiesen. Aber auch dann, wenn die gelöst bleibenden Sulfate, Nitrate, Chloride des Natriums, Calciums und Magnesiums neben den Carbonaten der letztgenannten Metalle in erheblichen Quantitäten ohne oder nur neben sehr geringen Mengen der leichter umsetzbaren Substanzen sich in einem Grundwasser vorfinden, ist die Annahme berechtigt, dass eine Verunreinigung desselben mit Fäulnissproducten stattgefunden hat, aber dem reinigenden Einflusse einer ausgiebigen Bodeninfiltration ausgesetzt gewesen ist.

Temperatur der natürlichen Wässer.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass auch die Temperatur der Brunnenwässer und deren Schwankungen Andeutungen zu geben vermögen, ob denselben auf kurzen Wegen Sickerwässer zugeführt werden. Die Temperatur der natürlichen Wässer ist von dem Wärmegrade der Umgebung beeinflusst. Sie schwankt daher bei Tagwässern und den in der Nähe der Erdoberfläche entnommenen Wässern mit den Temperaturveränderungen der Atmosphäre und der oberen Bodenschichten; Quellwasser und das Wasser tieferer Brunnen, die vor oberirdischen Zuflüssen geschützt sind, haben gewöhnlich constant die örtliche mittlere Jahrestemperatur. Ein erheblicheres Schwanken der Temperatur weist auf directe Verbindungen mit Tagwässern hin.

Untersuchung des Wassers:

Es liegt ausserhalb des Rahmens dieses Commentars, eine vollständige Anweisung zur Untersuchung des Wassers in qualitativer und quantitativer Beziehung zu geben; es muss sich daher auf die Erörterung jener Untersuchungsmethoden beschränkt werden, welche über die in hygiener oder technischer Beziehung beachtenswerthesten Bestandtheile des Wassers Aufschluss vermitteln.

a) qualitative;

Qualitative Proben. Unter den in gemeinen Wässern vorkommenden Bestandtheilen sind nur für nachstehende besondere Anweisungen zu geben, wie deren kleinste Mengen noch nachweisbar werden.

Salpetrige Säure. Zum Nachweise verwendet man 100 Cubikcentimeter Wasser, dem man 1—2 Cubikcentimeter verdünnter, mit demselben Reagens auf salpetrige Säure geprüfter Schwefelsäure zusetzt. Nach Hinzufügung von Jodzinkstärkelösung oder Jodkalium hältigem Stärkekleister tritt sofort oder nach wenigen Minuten Blaufärbung ein. Eine noch empfindlichere Reaction, welche in einem höheren Glascylinder vorzunehmen ist, ruft eine wässerige Lösung (1 : 200) von schwefelsaurem Metaphenylendiamin (Metadiamidobenzol, $C_6H_4(NH_2)_2$) hervor. Es entsteht nach Zusatz einiger Tropfen nach 5—10 Minuten eine deutliche Gelbfärbung. Die Färbung beruht auf der Bildung von Triamidoazobenzol (Phenylenbraun), $2\,C_6H_4(NH_2)_2 + HNO_2 = 2\,H_2O + C_{12}H_{13}N_5$ (Triamidoazobenzol). Die empfindlichste, für Wasser-

analysen fast zu empfindliche Reaction, weil sie durch den Gehalt der Luft an salpetriger Säure schon beeinflusst werden kann, ist die, welche schwefelsaures Alphanaphtylamin mit einer in Wasser bereits enthaltenen Sulfanilsäurelösung hervorbringt. Die Probe ist in einem mit Glasstöpsel versehenen Glascylinder vorzunehmen, der mit dem zu prüfenden Wasser (80 — 100 Cubikcentimeter) gefüllt wird. Man fügt 1 Cubikcentimeter farblose Sulfanilsäurelösung hinzu. (Paranilinsulfonsäure, $H_2NC_6H_4SO_3H + 2N_2O$, bereitet man aus 1 Theile Sulfanilsäure und 200 Theilen heissen Wassers. Nach dem Erkalten werden noch 50 Theile destillirtes Wasser zugesetzt und, falls die Lösung gefärbt erschiene, über Thierkohle filtrirt.) Der Cylinder wird verstopft, nach etwa 10 Minuten eine farblose Lösung (1 : 1000) von schwefelsaurem α-Naphtylamin zugesetzt und sofort wieder verschlossen. Wäre die Naphthylaminlösung gefärbt, so muss sie gleichfalls zuvor durch Thierkohle entfärbt werden. Das Eintreten einer Roth- oder Rosafärbung innerhalb 30 Minuten zeigt die Anwesenheit von salpetriger Säure an. Sie beruht auf der Bildung des Azofarbstoffes, $C_{16}H_{12}N_3SO_3$. Würde die Färbung nur an der obersten, mit der Luft in Berührung kommenden Wasserschichte auftreten, so wäre sie durch den Gehalt der Luft an salpetriger Säure bewirkt. Der Versuch ist daher im vollgefüllten, gut verschlossenen Cylinder vorzunehmen.

Die Prüfung auf salpetrige Säure muss der auf Salpetersäure vorausgehen, weil erst, wenn die Abwesenheit der salpetrigen Säure erwiesen ist, die Reactionen für die Anwesenheit der Salpetersäre beweisend sind. Der Nachweis der Salpetersäure wird mit den für dieselbe angegebenen Reactionen geführt. (Vergl. pag. 338.)

Ammoniak. Um die geringsten Mengen Ammoniak zu entdecken, ist folgender Art vorzugehen. Man versetzt etwa 150 Cubikcentimeter Wasser in einem verschliessbaren Gefässe — Cylinder oder Flasche — mit etwa 0.5 Cubikcentimeter Natriumhydroxyd und 1 Cubikcentimeter Natriumcarbonatlösung und lässt, sorgfältig verschlossen, das Gemisch bis zur erfolgten Klärung stehen. Hierauf zieht man 100 Cubikcentimeter der klaren Flüssigkeit mit einer Pipette ab und gibt sie in ein enges Becherglas, in welchem sie mindestens eine 15 Centimeter hohe Schichte einnehmen muss. Man setzt alsdann 1 Cubikcentimeter Nessler'sche Lösung zu und beobachtet nach dem Umschütteln, ob eine gelbrothe bis rothe Färbung oder gar ein rother flockiger Niederschlag entsteht. Aus der intensiveren Färbung lässt sich die Anwesenheit grösserer Mengen Ammoniak erkennen. Das Nessler'sche Reagens stellt man sich am einfachsten derart her, dass man in eine Auflösung von 2 Grammen Jodkalium in 5·0 Grammen Wasser so lange rothes Quecksilberjodid einträgt, bis keine Lösung mehr erfolgt; sodann fügt man 20 Cubikcentimeter destillirtes Wasser und 30 Cubikcentimeter einer aus 13·4 Grammen Aetzkali und 26·8 Wasser hergestellten Lösung hinzu und filtrirt nach dem Absetzen die Mischung durch Asbest. Das Reagens muss im Dunkeln wohl verschlossen aufbewahrt werden. Bildet sich nach langem Stehen ein Bodensatz, so ist damit die Verwendbarkeit desselben nicht ausgeschlossen, es soll jedoch zu dem Versuche nur klare Flüssigkeit abgehoben werden.

Die Prüfung auf organische Substanzen wird entweder mit der Chamäleonprobe, wie bereits angegeben, vorgenommen oder man verdampft eine grössere Menge Wasser in einer Platinschale und erhitzt den hiebei erhaltenen Rückstand bei möglichstem Abschlusse der Luft bis zum Glühen. Es färbt sich derselbe in Folge eingetretener Verkohlung dunkel bis schwarz und, falls stickstoffhältige organische Substanz vorhanden war, bemerkt man zugleich den Geruch nach verbranntem Horn. Leimartige Stoffe lassen sich durch eine Tanninlösung (1 : 3 Wasser und 1 Alkohol) nachweisen, der man etwa 200 Cubikcentimeter des Wassers zusetzt. Nach Verlauf von etwa 6 Stunden scheiden sich graue, gallertartige Flocken ab, wenn Leim vorhanden ist.

Die Prüfung auf Metalle nimmt man, wenn deren Gegenwart nicht sofort durch Sättigung des Probeobjectes mit Schwefelwasserstoff angedeutet wird, in einer grösseren Menge, mindestens 1 Liter mit Salzsäure angesäuerten Wassers vor, das man im Wasserbade auf ein kleines Volum verdampft hat.

Die Untersuchung auf Mikroorganismen setzt eine genaue Vertrautheit mit den bakteriologischen Verfahrungsweisen voraus und muss dem Fachmanne um so mehr überlassen bleiben, als die hygiene Bedeutung des Befundes nur von diesem gewürdigt werden kann.

Bei Ermittlung der Mengenverhältnisse der im Wasser enthaltenen Stoffe sind insbesondere jene zu berücksichtigen, welche für die Beurtheilung der Verwendbarkeit des Wassers zum Genusse oder zum technischen Gebrauche Auskunft oder Anhaltspunkte geben. *b*) quantitative Bestimmung.

Vor Allem ist die Gesammtmenge der festen Bestandtheile festzustellen, wobei die im Wasser nur suspendirten Stoffe von den darin gelösten zu unterscheiden sind.

Um über die suspendirten Substanzen Auskunft zu erhalten, werden einige Liter des zu prüfenden Wassers in eine mit Glasstopfen verschlossene Flasche gebracht. Die vollgefüllte Flasche bleibt an einem kühlen, vor directem Sonnenlichte geschützten Orte stehen, bis vollständige Klärung eingetreten ist. Hierauf filtrirt man die gesammte Wassermenge auf einem aschefreien, gewogenen Filter ab, bringt zuletzt den abgeschiedenen Bodensatz auf's Filter, wäscht ihn mit destillirtem Wasser aus und ermittelt schliesslich das Gewicht des bei 100⁰ getrockneten Filters sammt Niederschlag. Um die in demselben enthaltenen Mineralbestandtheile zu ermitteln, wird ein abgewogener Theil oder bei geringen Mengen der gesammte Inhalt des Filters sammt letzterem selbst im gewogenen Platintiegel bis zur völligen Verbrennung der organischen Substanz geglüht, hierauf nach dem Erkalten mit kohlensaurer Ammoniumlösung befeuchtet, um allfällige Verluste an Kohlensäure zu ersetzen, und nachdem die Feuchtigkeit durch gelindes Erwärmen vollkommen verjagt ist, wieder bis zur dunklen Rothgluth kurze Zeit erhitzt. Der im Exsiccator erkaltete Tiegel wird abermals gewogen. Aus der Differenz der ersten und zweiten Wägung erfährt man die Menge der Mineralsubstanz, beziehungsweise der organischen Stoffe, wobei das Gewicht des Filters, das gleichfalls verbrannt wird, zu berücksichtigen ist. Ob unter den organischen Substanzen Gewebselemente und Mikroorganismen vorhanden sind, gibt die mikroskopische Untersuchung Auskunft. Menge der suspendirten Substanzen.

Zur Gesammtbestimmung der im Wasser gelöst enthaltenen Substanzen genügen 200—300 Cubikcentimeter des vollkommen klaren, wo nöthig zuvor filtrirten Wassers, die, genau abgemessen, nach und nach in der zuvor gewogenen Platinschale im Wasserbade bis zur Trockene verdunstet werden. Die Schale muss während des Abdampfens vor dem Einfallen von Staub vorsichtig geschützt sein, was sich am einfachsten durch einen umgekehrten, kurzhalsigen Trichter, dessen Durchmesser nur 2—3 Centimeter grösser, als der der Schale ist und über die letztere so gestürzt und durch einen Träger gehalten wird, dass er den Rand der Schale etwa um 2 Centimeter übergreift, die Entwicklung eines Luftzuges fördert, zugleich aber auch die von den Wandungen des Trichters ablaufenden Wassertropfen verhindert, in die Schale zu fliessen. Beim Eindampfen über freiem Feuer muss die Flamme sehr vorsichtig geregelt werden, damit das Wasser nicht zum Sieden kommt. Dabei ist auch auf eine Fehlerquelle Bedacht zu nehmen, die durch den Schwefelgehalt des Leuchtgases derart veranlasst werden kann, dass die Verbrennungsproducte sich unter die Trichterglocke ziehen und von der abdunstenden Flüssigkeit zum Theile aufgenommen werden. Es muss daher die Schale auf eine hinreichend grosse Asbestunterlage gestellt werden, wodurch eine Berührung der Verbrennungsgase mit der abdampfenden Flüssigkeit hintangehalten wird. Menge der gelösten Stoffe.

Der getrocknete Abdampfrückstand wird, nachdem er über Schwefelsäure im Exsiccator einige Zeit gestanden ist, gewogen, dann im Dampfbade (vergl. pag. 41) bis zum constant bleibenden Gewichte, das durch jeweilige Wägungen zu ermitteln ist, vollkommen getrocknet.

Der bei 100⁰ getrocknete Rückstand enthält oder kann noch immer enthalten hygroskopisches oder Krystallwasser, indem manche organische Substanzen und auch Mineralkörper Wasser hartnäckig zurückhalten, gewisse Salze aber, z. B. Gyps, Bitter-

salz, Chloride des Calciums und Magnesiums, ihr Krystallwasser bei 100° nicht vollständig verlieren.

Man zieht daher vor, das vollständige Austrocknen bei höheren Temperaturen vorzunehmen und pflegt in der Regel den Abdampfrückstand auf 170—180° zu erhitzen und das Gewicht desselben darnach festzustellen. Bei diesen Temperaturen wird das Wasser aus dem Rückstande vollständig entfernt, indess können hiebei auch bereits leichter flüchtige Verbindungen organischer Natur zersetzt sein oder ihre Zersetzung veranlasst werden derart, dass die Bestimmung des Trockenrückstandes auf absolute Genauigkeit nicht Anspruch erheben kann. Wie die Ergebnisse solcher Bestimmungen lehren, gibt es Wässer, deren Abdampfrückstand, bei 100°, 140° und 180° ermittelt, nahe dasselbe oder wenig abweichende Gewichtsverhältnisse zeigt, aber in einigen Fällen machen sich auch sehr erhebliche Gewichtsunterschiede bemerkbar. Ob diese Differenzen nur durch vollständiges Austreiben des Wassers oder durch Verflüchtigung beziehungsweise Zersetzung organischer Stoffe verursacht sind, lässt sich häufig aus den sonstigen Ergebnissen der Analyse in der Richtung entscheiden, dass, wenn Krystallwasser hältige Mineralsalze in minderen Mengenverhältnissen gefunden werden, man folgern kann, die grösseren Verluste seien durch hygroskopische oder leicht zersetzliche organische Stoffe verursacht.

Wird das Trocknen bei höheren Temperaturen, als Wasserdampfbäder haben, vorgenommen, so wird entweder der Behälter mit Flüssigkeiten gespeist, deren Siedepunkt bei der verlangten Temperatur liegt, z. B. für 170—180° mit Anilinöl, oder es müssen zur Regelung der Gasflammen Thermoregulatoren verwendet werden.

Härtebestimmungen.

Die Härte der natürlichen Wässer ist durch die Calcium- und Magnesiumverbindungen bedingt, welche in denselben enthalten sind und die Eigenschaft besitzen, mit Seifenlösungen unlösliche Niederschläge zu bilden. Schon zu Plinius' Zeiten wurden Wässer als schlecht bezeichnet, die beim Kochen die Siedegefässe mit dichten Krusten bedecken und in denen sich Hülsenfrüchte nicht weich kochen. Wie bereits erwähnt, finden sich die Calcium- und Magnesiumverbindungen zum Theile an Kohlensäure gebunden und durch Vermittlung der im Wasser vorhandenen Kohlensäure gelöst vor, zum Theile sind sie als Sulfate, Nitrate und Chloride vorhanden. Beim Kochen des Wassers scheiden sich die Carbonate beider Basen, ihres Lösungsmittels beraubt, aus, wogegen die schwefel- und salpetersauren, sowie die Chlorverbindungen derselben gelöst bleiben. Ungekochtes Wasser wird also beim Zusammenmischen mit Seifenlösung reichlichere Fällungen hervorbringen, beziehungsweise mehr Seifenlösung beanspruchen, als gekochtes Wasser, das einen Theil des Calciums und Magnesiums als Carbonate ausgeschieden hat, die auf die Seifenlösung nicht mehr einwirken. Die Reaction, welche sich zwischen der Seifenlösung und den in Wasser in Lösung befindlichen Calcium- und Magnesiumverbindungen vollzieht, besteht darin, dass das Alkali der Seife die Säuren der Calcium- und Magnesiumsalze bindet, wogegen deren basische Bestandtheile, mit der Oelsäure der Seife verbunden, unlöslich abgeschieden werden. Den Grenzpunkt, bei welchem diese Reaction zu Ende ist, erkennt man nicht so sehr an dem Aufhören einer durch die zersetzte Seifenlösung bewirkten Trübung, sondern bestimmter daran, dass schon ein sehr geringer Ueberschuss von nicht weiter zersetzter Seifenlösung beim Schütteln der Probeflüssigkeit einen feinblasigen, längere Zeit stehen bleibenden Schaum bildet, währenddem, so lange Kalksalze noch vorhanden sind, nur unlösliche, keinen Schaum bildende Kalkseife gefällt wird und, wenn bei weiterem Zusatze von Seifenlösung auch die Magnesiumsalze zerlegt werden, die dabei gebildete Magnesiumseife zwar in scholligen Massen abgeschieden wird, die beim Schütteln allerdings eine grossblasige, schaumige, alsbald zusammenfallende Haut, aber keinen feinen, stehen bleibenden Schaum erzeugen, der, wenn er nach einiger Zeit zusammengefallen ist, nach erneuertem Schütteln immer wieder entsteht.

Man kann sonach auf dieses Verhalten der Seifenlösung zu Kalk und Magnesiasalzen eine Methode gründen, die Mengen beider Basen gemeinschaftlich zu bestimmen,

und je nachdem man diese Methode in natürlichem, frisch geschöpftem Wasser oder dann vornimmt, wenn durch längeres Kochen die kohlensauren Verbindungen derselben auf Seife unwirksam geworden sind, so ist es auch möglich, neben der Gesammtmenge der beiden Basen auch jene Menge zu bestimmen, die an Kohlensäure gebunden war.

Gesammthärte. Permanenthärte.

Wird diese Bestimmung im ungekochten, frisch geschöpften Wasser, in dem durch Kohlensäureverlust keine Ausscheidung der Carbonate des Calciums und Magnesiums stattgefunden hat, vorgenommen, so erfährt man die Gesammtmenge der die Härte bedingenden Bestandtheile. Wird dagegen die Bestimmung mit einem abgemessenen Volum Wasser, das so lange gekocht wurde, bis alle freie und halbgebundene Kohlensäure und dadurch die Carbonate des Calciums und Magnesiums ausgeschieden sind, ausgeführt, so erhält man Auskunft über die Menge von Calcium und Magnesium, welche in Form löslicher Salze im Wasser enthalten ist, über die Permanenthärte. Die Differenz zwischen dieser und der Gesammthärte ergibt die transitorische Härte, d. h. jene, welche durch die Carbonate bedingt ist.

Härtegrade.

Die Härtebestimmungen mittelst der Seifenlösung weichen von den anderen titrimetrischen Bestimmungsmethoden wesentlich dadurch ab, dass nicht die in einem Wasser enthaltenen absoluten Gewichtsmengen von Calcium- oder Magnesiumverbindungen festgestellt werden, sondern dass damit collectiv die Wirkung der Gesammtmenge der Calcium- und Magnesiumverbindungen durch die Menge eines Oxydes oder Salzes dieser Metalle, welche der Seifenlösung äquivalent ist, ausgedrückt wird. Man bemisst die Härte nach den sogenannten Härtegraden, d. h. nach den Gewichtstheilen Calciumoxyd oder Calciumcarbonat, die in 100.000 Theilen Wasser jene Wirkung auf Seifenlösung bewirken würden, welche durch die Gesammtmenge der in demselben enthaltenen Calcium- und Magnesiumverbindungen zusammengenommen erzeugt wird. Dabei kommt für die Magnesiumverbindungen die äquivalente Menge Calcium in Rechnung. Sagt man also, ein Wasser besitze z. B. 20 Härtegrade, so heisst dies soviel, in diesem Wasser sind solche Mengen Calcium- und Magnesiumsalze vorhanden, dass sie in ihrem Wirkungswerthe zusammengenommen 20 Gewichtstheilen Kalk in 100.000 Wasser äquivalent sind.

In Deutschland bezieht man die Härtegrade auf Calciumoxyd, in Frankreich und England auf kohlensaures Calcium. 1 deutscher Härtegrad entspricht 1 Theile CaO auf 100.000 Theile Wasser, 1 französischer Härtegrad entspricht 1 Theile $CaCO_3$ auf 100.000 Theile, 1 englischer Härtegrad 1 Theile $CaCO_3$ auf 70.000 Theile Wasser (1 Gramm auf 1 Gallone Wasser).

Bei Ausführung der Härtebestimmungen ist die ursprünglich von Clark angegebene Methode mehrfach modificirt worden, zu dem Zwecke, der Methode anhaftende Uebelstände zn beseitigen. Im Nachstehenden wird zunächst das Clark'sche, nach dem in Deutschland üblichen Verfahren und dann die von Wilson angegebene Modification besprochen, anhangsweise die in Frankreich von Boutron und Boudet eingeführte hydrotrimetrische Methode insoweit erörtert, als es behufs Vergleichung der mit dieser Methode ermittelten Härtegrade mit den nach dem Clark'schen Verfahren erhaltenen nöthig scheint.

Bei dem Clark'schen Verfahren benützt man eine titrirte Seifenlösung, von welcher 45 Cubikcentimeter eben zur Sättigung von 12 Milligrammen Kalk in 100 Cubikcentimetern Wasser und zum Entstehen eines einige Zeit stehen bleibenden Schaumes erforderlich sind. Diese Menge Seife lässt sich nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen herstellen, sie muss vielmehr empirisch ermittelt werden. Man nimmt eine reine, trockene Natronölseife, die weder freies Aetznatron, noch kohlensaures Natrium enthält und daher in einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul keinen schwarzen Niederschlag erzeugt. Man löst 10 Gramme dieser Seife in 1 Liter 90procentigen Alkohols, filtrirt die Lösung und vermischt 200 Gramme des Filtrats mit 150 Grammen Wasser und 130 Grammen Weingeist vom specifischen Gewichte

0·920. Diese Lösung ist ungefähr so stark, dass 45 Cubikcentimeter derselben hinreichen, um in 100 Cubikcentimetern einer Chlorcalciumlösung, die gerade 0·012 Gramme Calciumoxyd enthält, einen bleibenden Schaum zu erzeugen. Um nun den Titre der Seifenlösung genau festzustellen, bedarf man einer Kalklösung von dem vorbezeichneten Gehalte. Man stellt sie dar durch Auflösen von 0·213 Grammen reinstem, getrocknetem, kohlensaurem Kalk (wenn leicht zu erhalten, von Kalkspath) in verdünnter Salzsäure, Eindampfen der Lösung zur Trockene, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und Verdünnen auf 1 Liter. Da 0·215 Gramme $CaCO_3$ 0·120 Gramme CaO enthalten ($100 \; CaCO_3 : 56 \; CaO = 0·215 : x = 0·120$), so sind im Liter Lösung 0·120 und in 100 Cubikcentimentern derselben 0·012 CaO enthalten. Von dieser Normalkalklösung bringt man 100 Cubikcentimeter in ein mindestens das dreifache Volum fassendes Fläschchen, setzt aus einer bis zum Nullpunkt gefüllten Burette die Seifenlösung zu und schüttelt, indem man das verstopfte Fläschchen kräftig auf und ab bewegt. So lange kein Schaum dabei entsteht, kann man Seifenlösung in etwas grösserer Menge zusetzen, sobald aber eine leichte Schaumbildung sich bemerklich macht, ist die Seifenlösung nur mehr tropfenweise zuzusetzen und sich durch Schütteln zu überzeugen, ob ein feinblasiger Schaum sich einstellt. Die Grenze der Reaction ist als erreicht anzusehen, wenn sich eine etwa 1 Centimeter hohe Schichte feinblasigen, dichten Schaumes bildet, die mindestens 5 Minuten stehen bleibt und, wenn sie verschwunden, schon durch leichtes Schütteln wieder zum Vorschein kommt. Zur besseren Orientirung empfiehlt es sich, in ein zweites Fläschchen 100 Cubikcentimeter destillirtes Wasser zu geben, 1 Cubikcentimeter Seifenlösung zuzusetzen und durch Schütteln den Schaum hervorzurufen, dessen Beschaffenheit mit dem in der Probeflasche enthaltenen zu vergleichen ist.

Die bis zum Auftreten des Schaumes verbrauchte Menge Seifenlösung ist jene, die den 0·012 Grammen CaO äquivalent ist, und muss, wenn sie weniger als 45 Cubikcentimeter beträgt, durch Verdünnung mit 48procentigem Alkohol auf diese Menge gebracht werden. Wären mehr Cubikcentimeter verbraucht worden, müsste der Lösung Seife zugesetzt, in beiden Fällen der richtige Titre durch einen neuen Versuch controlirt werden.

Da absolut reines, kohlensaures Calcium zur Titrestellung weit schwieriger und umständlicher beschaffbar ist, als salpetersaures Baryum, so kann letzteres statt dem kohlensauren Calcium verwendet werden. Man hat nur 0·559 Gramme bei 100° getrocknetes, reines, salpetersaures Baryum, genau abgewogen, in destillirtem Wasser gelöst, auf 1 Liter zu bringen. 100 Cubikcentimeter dieser Lösung enthalten die 0·012 Gramme CaO äquivalente Menge Baryumoxyd. Die Titrestellung geht mit dieser Lösung sehr exact vor sich, denn Baryumsalze wirken auf die Seifenlösung rascher ein, als Calciumsalze, auch ist das Baryumnitrat durch grössere Beständigkeit ausgezeichnet, als das Calciumchlorid.

Bei Bereitung der Seifenlösung bedient man sich statt der Natronseife auch einer Kaliseife, die man sich derart herstellt, dass 150 Theile einfaches Bleipflaster auf dem Wasserbade erweicht, mit 40 Theilen reinem Kaliumcarbonat zu einer gleichförmigen Masse verrieben werden. Diese wird mit concentrirtem Weingeist ausgezogen, die erhaltene Flüssigkeit wird abfiltrirt, aus dem Filtrate der Alkohol verdunstet und die zurückbleibende Seife im Wasserbade getrocknet. Von dieser Seife werden 20 Theile mit 56volumprocentigem Alkohol zum Liter gelöst und ihr Titre wie oben angegeben festgestellt.

Bei Ausführung der Härtebestimmung von Wässern muss genau so vorgegangen werden, wie bei der eben angegebenen Titrestellung; insbesondere ist in Bezug auf die Menge des zur Probe genommenen Wassers strenge dasselbe Volumverhältniss (100 Cubikcentimeter) einzuhalten; auch soll die Menge der erforderlichen Seifenlösung 45 Cubikcentimeter nie überschreiten. Liegen also Wässer vor, die einen höheren Härtegrad als 12 besitzen, so müssen solche Wässer durch Verdünnen mit destillirtem Wasser unter diesen Härtegrad gebracht werden, um genaue Resultate zu erhalten.

Man muss daher je nach der Menge der härtegebenden Bestandtheile eines Wassers statt 100 Cubikcentimeter nur die Hälfte oder ein Fünftel, Zehntel oder selbst ein Zwanzigstel dieses Volumens verwenden und den Abgang vom Flüssigkeitsvolum durch Zusatz von destillirtem Wasser auf 100 Cubikcentimeter ergänzen. Dadurch werden allerdings die der Methode anhaftenden Bestimmungsfehler umsomehr erhöht, je kleinere Wassermengen zur Probe verwendet werden durften. Durch Vornahme einer zweiten Probe, für welche das Ergebniss des ersten Versuches zur schärferen Feststellung des Sättigungspunktes verwerthet werden kann, lässt sich ein befriedigenderes Resultat auch unter den ungünstigeren Versuchsverhältnissen erreichen. Das Versuchsergebniss, d. h. der so gefundene Härtegrad, ist mit dem Verdünnungscoëfficienten zu multipliciren.

Die 45 Cubikcentimeter Seifenlösung, welche von 0·012 Grammen Kalk zur Umsetzung erfordert werden, vertheilen sich nicht derart, dass für jedes Milligramm Kalk die gleiche Menge Seifenlösung (45 : 12 = 3·75 Cubikcentimeter) entfällt; es ist vielmehr durch Versuche ermittelt, dass mit der Höhe des Kalkgehaltes nicht die Menge der Seifenlösung im geraden Verhältnisse anwächst. Es scheint, dass anfänglich beim Zusammentreffen der Seife mit den alkalischen Erdmetallsalzen sich Doppelverbindungen bilden, durch welche die Schaumbildung verhindert wird, und dass erst in Folge der weiters entstehenden Alkalimetallsalze die Bildung derartiger Doppelverbindungen erschwert und schliesslich verhindert wird, so dass die Schaumbildung schon bei geringeren Mengen Seifenlösung eintreten kann.

Bei dem Clark'schen Verfahren ist daher eine Tabelle nöthig, welche die Seifenmengen ersichtlich macht, die den verschiedenen Härtegraden entsprechen, beziehungsweise zur Ausfällung der in 100 Cubikcentimetern Wasser enthaltenen Kalkmengen erforderlich sind. Eine solche Tabelle ist für deutsche Härtegrade von Faisst und Knaust entworfen worden.

Härtegrade	Cubikcentim. Seifenlösung	Härtegrade	Cubikcentim. Seifenlösung	Härtegrade	Cubikcentim. Seifenlösung	Härtegrade	Cubikcentim. Seifenlösung	Härtegrade	Cubikcentim. Seifenlösung	Härtegrade	Cubikcentim. Seifenlösung
0·5	3·4	2·5	11·3	4·5	18·9	6·5	26·2	8·5	33·3	10·5	40·1
1·0	5·4	3·0	13·2	5·0	20·8	7·0	28·0	9·0	35·0	11·0	41·8
1·5	7·4	3·5	15·1	5·5	22·6	7·5	29·8	9·5	36·7	11·5	43·4
2·0	9·4	4·0	17·0	6·0	24·4	8·0	31·6	10·0	38·4	12·0	45·0

Von der Clark'schen Seifenlösung sind 1·4 Cubikcentimeter erforderlich, um in 100 Cubikcentimetern kalk- und magnesiumfreiem Wasser bleibende Schaumbildung zu bewirken. Wie die Tabelle entnehmen lässt, entspricht bis zum Härtegrad 2·0 1 Cubikcentimeter Seifenlösung 0·25 Härtegraden, bis zum Härtegrad 5·0 bereits 0·26, bis zum Härtegrad 8·0 schon 0·277 Härtegraden, bis zum Härtegrad 11·0 aber zeigt 1 Cubikcentimeter Seifenlösung 0·294 und bei den Härtegraden 11·5 und 12·0 1 Cubikcentimeter Seifenlösung 0·31 Härtegrade an.

Sind bei Ausführung einer Härtebestimmung die verbrauchten Cubikcentimeter Seifenlösung in der Tabelle verzeichnet, so zeigen dieselben direct die nebenstehenden Härtegrade an; ist dies nicht der Fall, so sucht man zunächst die der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter Seifenlösung nächstkommende kleinere Zahl der Tabelle auf und notirt die derselben entsprechenden Härtegrade. Die Differenz zwischen der gefundenen und der in der Tabelle verzeichneten nächst kleineren Zahl wird hierauf ermittelt und die hiebei erhaltene Ziffer mit den Bruchtheilen eines Härtegrades multiplicirt, welche, wie vorstehend angegeben, auf 1 Cubikcentimeter Seifenlösung entfallen.

Wurde z. B. ein natürliches Wasser der Härteprobe unterzogen, dabei aber durch den Vorversuch ermittelt, dass es mehr als 12 Härtegrade besitzt, so musste zuvor eine entsprechende Verdünnung mit destillirtem Wasser vorgenommen werden. Gesetzt, diese erfolgte im Verhältnisse von 20 Cubikcentimetern natürlichem zu 80 Cubikcentimetern destillirtem Wasser und es wären bis zum Hervorbringen der Schaumbildung 34·4 Cubikcentimeter Seifenlösung verbraucht, so ergibt sich nach der Tabelle, dass 33·3 Cubikcentimeter Seifenlösung 8·5 Härtegraden entsprechen. Da aber 34·4 Cubikcentimeter Seifenlösung, also um (34·4 — 33·3 =) 1·1 Cubikcentimeter mehr verbraucht wurden, auf 1 Cubikcentimeter Seifenlösung aber 0·294 Härtegrade, wie aus Vorstehendem ersichtlich, entfallen, so sind zu den 8·5 Härtegraden noch 0·323 zuzuaddiren (denn $0·294 \times 1·1 = 0·3234$), wornach sich die gefundene Härte zu 8·823 berechnet. Da jedoch nur 20 und nicht 100 Cubikcentimeter des natürlichen Wassers der Probe unterworfen wurden, so muss das Prüfungsergebniss noch mit dem Verdünnungs-Coefficienten 5 multiplicirt werden, wornach sich die Härte des untersuchten Wassers zu 44·11 Graden ergibt.

Bei Bestimmung der permanenten Härte ist in ganz gleicher Weise zu verfahren. Nur muss ein abgemessenes Volum des Wassers, etwa 300 Cubikcentimeter, in einem geräumigen Kolben unter jeweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers mindestens eine halbe Stunde lang im Kochen erhalten werden. Das gekochte Wasser ist nach dem Erkalten auf sein ursprüngliches Volum zu bringen, dann auf ungenetztem Faltenfilter zu filtriren. Vom Filtrate sind 100 Cubikcentimeter (bei erheblicheren Härtegraden weniger) zur Bestimmung zu verwenden.

Methode nach Wilson.

Wilson sucht die Regelmässigkeit bei der Umsetzung zwischen Erdalkalimetallsalzen und Seifenlösung durch Zusatz einer gesättigten Sodalösung zu dem für die Untersuchung verwendeten Wasser zu bewirken und damit den Gebrauch einer Tabelle zu vermeiden. Der Titre der übrigens ganz wie nach Clark dargestellten Seifenlösung ist derart gestellt, dass genau 36 Cubikcentimeter derselben zur Fällung von 12 Milligrammen Kalk, die in 100 Cubikcentimetern Wasser zu neutralem Salz gelöst sind, genügen. Es entsprechen demnach 3 Cubikcentimeter der Seifenlösung einem deutschen Härtegrade. Zur Schaumbildung ist in dem mit Natriumcarbonat versetzten Wasser nur ein sehr geringer Ueberschuss von Seifenlösung erforderlich, so dass der dadurch verursachte Fehler nicht in Betracht kommt. Die Titrestellung darf nicht mit salpetersaurem Baryum, sondern muss mit Calciumchlorid geschehen, weil durch die gleichzeitig angewandte Sodalösung der Baryt gefällt würde. Zur Herstellung der Sodalösung verwendet man reines, krystallisirtes, kohlensaures Natrium, das mit wenig destillirtem Wasser übergossen wird. Nach mehrstündiger Einwirkung decantirt man die Lösung von den ungelösten Krystallen. Von dieser Lösung setzt man dem zur Härtebestimmung dienenden Normalvolumen (100 Cubikcentimeter) 4 Cubikcentimeter zu.

Die Härtebestimmung wird übrigens ganz wie nach der Clark'schen Methode vorgenommen. Die verbrauchten Cubikcentimeter Seifenlösung geben, durch 3 dividirt, directe die entsprechenden Härtegrade. Härtere Wässer müssen gleichfalls vor der Probe entsprechend verdünnt werden.

Französische Methode der Härtebestimmung.

Das Verfahren von Boutron und Boudet unterscheidet sich wesentlich dadurch, dass eine concentrirtere Seifenlösung und nur ein Normalvolum von 40 Cubikcentimetern Wasser verwendet wird. Damit sollen die Unregelmässigkeiten in der Umsetzung der Seifenlösung soweit vermieden werden, dass man sie, ohne erheblichen Fehler zu begehen, vernachlässigen darf und den Gebrauch einer Tabelle entbehren kann. Bei der Bestimmung kommt eine eigene Burette, Hydrotimeter, in Verwendung. In derselben ist der Raum von 2·4 Cubikcentimetern in 23 gleiche Theile — Grade — getheilt, die Theilung jedoch nach unten bis zu 32 Graden fortgesetzt. Behufs genauerer Ablesung bringt man an der Theilung auch halbe Grade an. Für die Schaumbildung in 40 Cubikcentimetern Wasser ist 1 Grad Seifenlösung erforderlich. Des bequemen Ablesens wegen wird der Nullpunkt

der Burette, da der erste Grad der Seifenlösung nicht zur Bestimmung, sondern zum Hervorbringen der Schaumbildung (Endreaction) dient, auf den zweiten Theilstrich verlegt. Selbstverständlich muss die Burette bis zum ersten Kreisstrich gefüllt werden.

Die Seifenlösung ist so titrirt, dass davon 23 (vom Nullpunkt abgelesen 22) Grade genügen, um 8·8 Milligramme Calciumcarbonat, das durch Vermittlung von Kohlensäure in Lösung gehalten wird, oder eine diesem äquivalente Menge von Erdalkalimetallsalz in 40 Cubikcentimetern wässeriger Lösung zu zersetzen und zugleich den erforderlichen Schaum hervorzurufen. 1 Grad Seifenlösung ist also gleich 1 Theile Calciumcarbonat in 100.000 Theilen Wasser, und gleich 1 französischen Härtegrade (denn 40 : 8·8 = 100 : x = 22 Mllgr. $CaCO_3$ in 100 Cubikcentimetern Wasser). Kalkreiche Wässer müssen auch bei diesem Verfahren verdünnt werden. Die Ausführung ist ähnlich der Clark'schen.

Die ungleich energische Zersetzung der Seife durch die verschiedenen Salze des Calciums, insbesondere aber das eigenthümliche Verhalten der Magnesiumverbindungen zur Seifenlösung und der zersetzende Einfluss der freien Kohlensäure auf die Seife beeinträchtigen die Genauigkeit der Härtebestimmungen. Die Clark'sche Methode sucht der Unregelmässigkeit der Zersetzung der Seifenlösung durch eine Tabelle und dem störenden Einfluss der Magnesiumverbindungen durch grössere Verdünnung des Normalvolums zu begegnen. Der allerdings viel geringere, durch die Wirkung der freien Kohlensäure bedingte Fehler wird vernachlässigt. Bemerkungen.

Wilson eliminirt durch den Zusatz von Natriumcarbonat die Unregelmässigkeit der Zersetzungsreaction und die Einwirkung der freien Kohlensäure, vermag aber die Nachtheile, welche durch die Anwesenheit grösserer Mengen von Magnesiumverbindungen bedingt sind, nicht zu beheben und muss sich daher gleichfalls mit der Verdünnung der Normalwassermenge behelfen.

Die Anwendung concentrirterer Seifenlösungen, deren sich Wilson und noch mehr Boutron und Boudet bedienen, kann selbstverständlich nicht zu so genauen Resultaten führen. Ein kleines Zuviel, was von der Seifenlösung zugesetzt wird und namentlich bei härtereicheren, magnesiumhältigen Wässern nicht leicht zu vermeiden ist, kann insbesondere bei höheren Verdünnungscoëfficienten erhebliche Fehler veranlassen.

Härtebestimmung nach Hehner.

O. Hehner verwirft die Seifenlösung zur Härtebestimmung gänzlich und zieht zu dem Zwecke titrirte Säure vor. Hehner verwendet eine titrirte Schwefelsäure, die im Cubikcentimeter 0·00098 Gramme H_2SO_4 enthält, sonach 0·001 Gramm Calciumcarbonat anzeigt. Zur Bestimmung der temporären Härte werden 100 Cubikcentimeter Wasser mit Phenacetolin (roth in alkalischer, gelb in saurer Lösung) oder Methylorange oder Lackmoid (vergl. pag. 135 ff.) versetzt, bis nahe zum Kochen erhitzt und mit der Säure neutralisirt. Jedes verbrauchte Cubikcentimeter der letzteren zeigt 1 Grad temporärer Härte. Zur Bestimmung der Permanenthärte werden weitere 100 Cubikcentimeter des zu untersuchenden Wassers mit einer abgemessenen Menge von kohlensaurer Natriumlösung, die durch Auflösen von 1·060 Grammen reinem, frisch geglühtem Natriumcarbonat in 1 Liter destillirtem Wasser hergestellt wurde, von der also 1 Cubikcentimeter 0·00106 Gramme enthält und 0·001 Gramm Calcium oder eine äquivalente Menge Magnesiumcarbonat fällt, im reichlichen Ueberschusse — d. h. mehr als nöthig ist, um die vorhandenen löslichen Kalk- und Magnesiasalze zu zersetzen — zugegeben und die Mischung in einer Platinschale zur Trockene verdunstet. Der Rückstand wird in wenig frischgekochtem, destillirtem Wasser aufgenommen, durch ein sehr kleines Filter filtrirt, letzteres mit wenig heissem Wasser ausgewaschen und die erhaltene Flüssigkeit heiss mit der Säure titrirt. Zieht man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Säure von der Anzahl Cubikcentimeter der zugegebenen Sodalösung ab, so entspricht die Differenz der bleibenden Härte. Für magnesiareiche Wässer ist dieses Verfahren besonders zu empfehlen.

Vorbemerkungen.

Bestimmung des Ammoniaks. Ein schon geringer Ammoniakgehalt natürlicher Wässer deutet auf recente Verunreinigungen derselben mit organischen, stickstoffhältigen, in Zersetzung begriffenen Substanzen. Aber selbst stark verunreinigte Wässer enthalten meist nur geringe Mengen Ammoniak, das bei der Bodenfiltration oxydirt, in salpetrige Säure und schliesslich in Salpetersäure verwandelt wird. Im Allgemeinen wird für Wasseruntersuchungen der qualitative Nachweis der An- oder Abwesenheit von Ammoniak oder Ammoniumsalzen genügen; nur in besonderen Fällen ist die Ermittlung des Gehaltes an Ammoniak quantitativ erforderlich. Es muss von vorneherein bemerkt werden, dass die quantitativen Methoden der Bestimmung des Ammoniaks in natürlichen Wässern an Genauigkeit viel zu wünschen übrig lassen. Dazu kommt, dass Ammoniak sich fast überall in geringer Menge vorfindet, namentlich in Laboratorien, dass Spuren dieses Körpers hartnäckig an den Wandungen der Geräthe und Apparate und selbst am Filterpapier haften, dass das destillirte Wasser solches als salpetrigsaures Salz enthalten kann, wesshalb auch alle Reagentien zuvor geprüft werden müssen, ob sie frei davon sind. Eine Verunreinigung der Probeflüssigkeiten einschliesslich des zu untersuchenden Wassers mit additionellem Ammoniak ist daher umso eher zu beachten, je mehr Operationen bei Vornahme der Untersuchungen vorkommen und je längere Zeit sie beanspruchen. Jeder dadurch verursachte Fehler fällt bei diesen Ammoniakbestimmungen umsomehr in's Gewicht, weil ohnehin meist nur sehr geringe Quantitäten zur Bestimmung vorliegen.

Das an Säuren gebundene Ammoniak wird durch die Hydrate und Carbonate der Alkalimetalle und durch die Hydrate der Erdalkalimetalle frei gemacht und lässt sich in diesem Zustande mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Man kann daher durch eine rationell eingeleitete Destillation das Ammoniak isoliren und im Destillate gewichtsanalytisch, bequemer volumetrisch durch Titriren mit stärker verdünnten Normalsäuren bestimmen. Da das Ammoniak mit den zuerst übergehenden Wasserdämpfen sich verflüchtigt, kann man mit Sicherheit annehmen, dass beim Destilliren ammoniakhältiger Flüssigkeiten alles Ammoniak aus diesen verflüchtigt ist, wenn dieselben bis zur Hälfte abdestillirt sind. Wegen des, wie bereits erwähnt, sehr geringen Gehaltes der natürlichen Wässer an Ammoniak sind jedoch die solcher Art gewonnenen Destillate zur directen Titration mit Säure oft nicht zureichend. Man muss die Destillate mit titrirter Schwefelsäure im Ueberschusse versetzen, auf ein kleines Volum eindampfen und durch Rücktitriren mit der acidimetrischen Zehntel- oder besser Zwanzigstelnormal-Natronlösung prüfen.

Ausführung der Bestimmung mittelst Titrirung des Destillates.

Bei der Bestimmung ist folgender Art vorzugehen, um Fehlerquellen zu vermeiden und nicht selbst additionelles Ammoniak in die Probe zu bringen.

Eine tubulirte, mit einem Glasstopfen verschliessbare, sorgfältig gereinigte Retorte, deren Hals in einen stumpfen Winkel gebogen und am Ende verjüngt ausgezogen ist, wird mit einem Kühler verbunden, dann mit sehr verdünnter Kalilauge beschickt und mindestens eine halbe Stunde lang im Kochen erhalten. Ist man dadurch sicher, dass alle an den Wandungen aller Bestandtheile des Destillirapparates etwa haftenden Ammoniakverbindungen durch die Wasserdämpfe weggeführt worden sind, so entfernt man die Kaliflüssigkeit aus der Retorte und trägt die abgemessene oder abgewogene Menge des zu untersuchenden Wassers dafür ein.

Ueber die zweckmässig zu wählende Menge Wasser, welche der Destillation zu unterwerfen ist, erhält man Aufschluss durch eine qualitative Vorprobe mit dem Nesslerschen Reagens. Man bringt etwa 100 Cubikcentimeter Wasser in einen engen Cylinder, setzt 1 Cubikcentimeter Nessler'sches Reagens zu und beachtet die dadurch hervorgerufene Reaction. Tritt sofort eine deutlich rothgelbe Färbung oder ein solch gefärbter Niederschlag ein, so genügen 500 Cubikcentimeter Wasser; erscheint aber erst nach einigen Minuten die Flüssigkeit gelb gefärbt oder entsteht eine nur wenig gefärbte Fällung, so werden, um verlässlichere Resultate zu erhalten, 1000 oder selbst mehr Cubikcentimeter Wasser der Destillation zu unterziehen sein.

Um während der Destillation die Bildung von Ammoniak aus stickstoffhältigen organischen Verbindungen zu vermeiden und doch aus etwa vorhandenen Ammoniaksalzen das Ammoniak frei zu machen, versetzt man das der Destillation zu unterwerfende Wasser nicht mit Aetz- oder kohlensaurem Alkali, sondern mit im Wasser aufgeschlämmtem Magnesiumhydroxyd, das allerdings langsamer, aber doch das Ammoniak aus seinen Salzen frei macht. Zu dem Ende wird frisch geglühtes Magnesiumoxyd mit destillirtem Wasser aufgeschlämmt und dann die Emulsion etwa 20 Minuten lang gekocht, um etwa darin enthaltene Ammoniakspuren zu verflüchtigen, hierauf in die Retorte eingetragen.

Als Vorlage ist ein durch Auskochen mit Wasser gereinigter Kolben zu benützen, der einerseits mittelst eines Vorstosses mit dem Kühler, anderseits mit einem U-förmigen Kugelapparat luftdicht verbunden wird. In den kugelförmigen Absorptionsapparat werden 20 Cubikcentimeter Zehntelnormal-Oxalsäure, die mit einigen Tropfen einer Indicatorlösung (Lackmus, Lackmoid, Methylorange, aber nicht Phenolphtalëin) versetzt ist, gegeben.

Die Destillation ist so schnell als möglich durchzuführen, weil dadurch das Ammoniak schon mit den ersten Antheilen des Destillates verflüchtigt wird. Hat man 500 Cubikcentimeter Wasser der Destillation unterworfen, so ist in den ersten 200 Cubikcentimetern des Destillates das gesammte Ammoniak enthalten. Jedenfalls muss man sich nach Wechseln der Vorlage überzeugen, ob in den nachfolgenden Antheilen der gewählte Indicator noch die Anwesenheit von Ammoniak anzeigt, so lange dies der Fall ist, muss die Destillation fortgesetzt werden.

Ist die Destillation beendet, so bringt man zu der in der Vorlage angesammelten Flüssigkeit den Inhalt des Kugelapparates und titrirt mit Zwangzigstelnormal-Natronlauge bis zur Neutralität zurück. Die Differenz zwischen dem zur Neutralisation der angewandten Oxalsäurelösung vor und nach dem Versuche erforderlichen Volumen der Natronlauge ergibt die Menge Ammoniak, die in der Wassermenge, welche der Destillation unterworfen wurde, enthalten ist.

Wurden z. B. 500 Cubikcentimeter Wasser der Destillation unterworfen und war die Zehntelnormal-Oxalsäure vor dem Versuche mit Zwanzigstelnormal-Natronlösung geprüft und gefunden, dass 20 Cubikcentimeter der ersteren 40 Cubikcentimeter der letzteren erforderten, bis die rothe Farbe der Lackmuslösung soeben in Blau umschlägt, und ergab sich nach beendetem Versuche, dass zur Herstellung der Neutralität nur mehr 31·5 Cubikcentimeter der Zwanzigstelnormal-Natronlösung erforderlich sind, so wurden durch das überdestillirte Ammoniak (40 — 31·5 = 8·5) 8·5 Cubikcentimeter der Natronlösung durch die äquivalente Ammoniakmenge ersetzt. Das Ammoniak-Aequivalent ist 17, das des Natriumhydroxyds 40; 1 Cubikcentimeter der Zehntelnormal-Natronlösung entspricht demnach 0·0017 Grammen und 1 Cubikcentimeter der Zwanzigstellösung 0·00085 Grammen Ammoniak. Beim Arbeiten mit Zwanzigstellösungen ergeben sich also die correspondirenden Ammoniakmengen in Milligrammen durch Multiplication der fehlenden Anzahl Cubikcentimeter mit der Zahl 0·85. Da im gegebenen Beispiele 8·5 Cubikcentimeter Zwanzigstelnormal-Natron weniger verbraucht wurden, so beträgt die abdestillirte Ammoniakmenge 8·5 × 0·00085 = 7·225 Milligramme in 500 Cubikcentimetern Wasser oder 1·445 Theile Ammoniak in 100.000 Theilen Wasser.

Es muss ausdrücklich hervorgehoben werden, dass nur bei der Destillation aus R e t o r t e n der angegebenen Construction verlässlichere Resultate erhalten werden. Bei der Destillation alkalihältiger Flüssigkeiten aus Kolben erhält man alkalisch reagirende Destillate selbst bei völliger Abwesenheit von Ammoniak.

Colorimetrische Bestimmung.

Statt dieses Verfahrens wird die Ammoniakbestimmung auch auf colorimetrischem Wege mittelst alkalischer Quecksilberjodidkaliumlösung entweder direct in dem natürlichen Wasser oder in dem auf vorher besprochenem Wege erhaltenen Destillate vorgenommen.

Darstellung der erforderlichen Reagens-lösungen.

Die Kaliumquecksilberjodidlösung wird nach Nessler derart hergestellt, dass man 10 Gramme Jodkalium in 10 Cubikcentimetern heissen Wassers löst und dann mit einer concentrirten heissen Quecksilberchloridlösung in solcher Menge versetzt, bis der entstandene rothe Niederschlag sich nicht mehr löst. (Hiezu sind ungefähr 5 Gramme $HgCl_2$ erforderlich.) Man filtrirt über ausgeglühtem Asbest, setzt zum Filtrate 30 Gramme Alkali, die in 60 Grammen Wasser gelöst sind, und verdünnt die Mischung auf 200 Cubikcentimeter mit destillirtem Wasser; hierauf fügt man noch 1 Cubikcentimeter Quecksilberchloridlösung zu. Die nach ruhigem Stehen im Dunkeln geklärte Flüssigkeit wird decantirt und in gut verschlossenen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt. Die zum jeweiligen Versuche erforderlichen Mengen werden mittelst einer Pipette abgenommen. Ein nach längerer Zeit abgeschiedener Bodensatz hindert die Verwendbarkeit des Reagens in keiner Weise.

Zum colorimetrischen Vergleiche ist auch eine Salmiaklösung von bestimmtem Gehalte nöthig. Man löst zu dem Ende 0·157 Gramm reinen Ammoniumchlorids zu 1 Liter Wasser. 1 Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht 0·05 Mllgr. NH_3.

Wie bereits erwähnt, erzeugt das Nessler'sche Reagens in den verdünntesten Ammoniaklösungen eine gelbe bis rothgelbe, bei nur etwas erheblicheren Ammoniakmengen aber eine rothe, durch einen äusserst fein vertheilten Niederschlag bedingte Färbung. Für das Gelingen einer colorimetrischen Probe ist es ein Haupterforderniss, dass durch das Reagens keine Trübung hervorgerufen werde. Eine grosse Menge natürlicher Wässer erfährt aber durch das im Nessler'schen Reagens enthaltene Alkali eine Ausscheidung von Carbonaten. Man kann daher das Reagens nicht directe dem zu prüfenden Wasser zusetzen. Will man also das Ammoniak nicht im Destillate bestimmen, so müssen aus dem Wasser zunächst die störenden Verbindungen entfernt werden.

Verfahren.

Man setzt deshalb etwa 300 Cubikcentimetern des zu prüfenden Wassers in einem engen Glascylinder 2 Cubikcentimeter gesättigte kohlensaure Natriumlösung und 1 Cubikcentimeter Aetznatron (die selbstverständlich zuvor durch Erhitzen von etwa noch anhaftenden Spuren von Ammoniak befreit werden) zu, bewirkt durch Schütteln des verschlossenen Cylinders die innige Mischung und überlässt sie sodann der Klärung.

Von der klaren Lösung werden 100 Cubikcentimeter in einen farblosen, 3 bis 5 Centimeter weiten Glascylinder gebracht und mit 1 Cubikcentimeter des Nessler'schen Reagens gemischt. Man stellt auf eine weisse Unterlage. Erscheint die Mischung nicht blassgelb, sondern stärker gelb bis roth gefärbt oder gar getrübt, so ist für diese Probe der Ammoniakgehalt zu gross. Man nimmt daher neue Proben des zu prüfenden Wassers und verdünnt sie je nach der Stärke der aufgetretenen Reaction mit der mehrfachen Menge ausgekochten, destillirten Wassers zu 100 Cubikcentimetern und fügt diesen Proben, welche in gleich hohen und weiten Cylindern bis zu gleicher Höhe gefüllt sein sollen, je 1 Cubikcentimeter Nessler'sches Reagens zu. Die Probe, welche die schönste Färbung zeigt, ist als die richtigste zum Vergleiche anzusehen. Behufs Abschätzung ihres Ammoniakgehaltes wird sie auf weisser Unterlage neben Cylinder von gleicher Grösse gestellt, die mit 100 Cubikcentimetern destillirtem Wasser beschickt sind, von obiger Salmiaklösung 1—10 Cubikcentimeter enthalten und mit je 1 Cubikcentimeter der Nessler'schen Lösung vermischt werden. Der Cylinder, dessen Inhalt mit dem geprüften Wasser gleich gefärbt erscheint, gibt nach seinem Salmiakgehalte das Mass für das im untersuchten Wasser vorhandene Ammoniak. Zur Erzielung genauer Resultate ist es unerlässlich, dass alle Versuchscylinder gleiche Temperaturen haben, was durch Einstellen in kaltes Wasser leicht erreichbar ist, und dass auch die Flüssigkeitsschichten gleiche Höhe und Querschnitte zeigen. Verwerthbar ist das Ergebniss dieser Bestimmung nur bei Ammoniakmengen, die zwischen 0·05 bis 0·01 Gramme NH_3 liegen. Ammoniakreichere Wässer werden daher mit dem gleichen, ihrem halben oder Viertelvolum destillirtem Wasser verdünnt.

Bestimmung der salpetrigen Säure. Die ungemein leicht zersetzliche salpetrige Säure tritt nur in Wässern auf, welche einem mit fauligen organischen Stoffen durchsetzten Boden entstammen oder in denen die Zersetzungsprocesse stickstoffhältiger organischer Substanzen noch nicht abgeschlossen sind. Meist finden sich nur sehr geringe Mengen salpetriger Säure vor, die gewöhnlich auf colorimetrischem Wege bestimmt werden.

Reagentien und deren Anwendbarkeit.

Als Reagentien werden benützt: 1. Jodzinkstärkelösung und Schwefelsäure, die mit N_2O_3 eine blaue Färbung erzeugt; 2. Metadiamidobenzol (Metaphenylendiamin), welches bei der Wechselwirkung mit salpetriger Säure den Azofarbstoff (Bismarckbraun), Triamidoazobenzol, und dadurch eine Färbung erzeugt, welche denen des Nessler'schen Reagens, in stark verdünnten Ammoniaklösungen bewirkten, ähnlich ist; 3. hundertstelnormale Kaliumpermanganatlösung, die in den salpetrige Säure enthaltenden Wässern nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure bei Temperaturen von 15 bis höchstens 25° in Folge Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure entfärbt wird. Von diesen Reactionen ist die erste wegen ihrer ausserordentlichen Empfindlichkeit nur zur colorimetrischen Bestimmung geeignet, wenn das zu untersuchende Wasser mindestens 0·01 und höchstens 0·04 Milligramme salpetrige Säure in 100 Cubikcentimetern Flüssigkeit enthält; bei dem zweiten Reagens bedingt Schärfe der Reaction, dass verschiedene Farbentöne nur innerhalb enger Grenzen deutlich erkannt werden können; in 16—18 Centimeter hohen Schichten unterscheidet das Auge die Farbentöne wässeriger Lösungen am leichtesten, welche in 100 Cubikcentimetern Wasser durch 0·01—0·03 Mllgr. N_2O_3 hervorgerufen werden. Dieses Reagens ist daher nur anwendbar, wenn vollkommen farblose Wässer zur Bestimmung vorliegen; für gefärbte Wässer eignet sich besser die Jodzinkstärkelösung, welche jedoch in ihrer Wirkung einerseits durch einen erheblicheren Gehalt an organischen Substanzen verhindert oder beschränkt, anderseits aber durch die Anwesenheit oxydirend wirkender Verbindungen, Ferrisalze, Wasserstoffsuperoxyd, Ozon etc. (auch durch Salpetersäure), vorgetäuscht werden kann.

Das dritte Reagens kann nur Anwendung finden, wenn die Menge salpetriger Säure etwas erheblicher, in 100 Cubikcentimetern Wasser mindestens 0·2 Milligramm ist.

Darstellung der erforderlichen Titrelösungen: *a*) salpetrigsaures Kali:

Zum colorimetrischen Vergleiche dient eine Auflösung von salpetrigsaurem Alkali in destillirtem Wasser, die im Cubikcentimeter 0·01 Milligramm N_2O_3 enthält. Man stellt sich eine solche Lösung aus dem käuflichen Kaliumnitrit dar, indem man etwa 2·3 Gramme desselben zu 1 Liter destillirtem Wasser löst und zunächst in 5—10 Cubikcentimetern dieser Lösung durch Hundertstelnormal-Kaliumpermanganat den Gehalt an N_2O_3 ermittelt (vgl. unten). Aus dem Resultate berechnet man, eine wie starke Verdünnung erforderlich ist, um eine Lösung zu bekommen, die im Cubikcentimeter 0·01 Milligramm N_2O_3 enthält. Diese verdünnte Lösung ist selbstverständlich nochmals mit der Hundertstel-Chamäleonlösung zu prüfen.

b) Jodzinkstärkelösung.

Die Jodzinkstärkelösung bereitet man sich aus 4 Grammen mit Wasser fein zerriebenem Stärkemehl, die unter Umrühren in eine zum Sieden erhitzte Lösung von 20 Grammen reinen Zinkchlorid in 100 Cubikcentimetern destillirtem Wasser eingetragen und unter Ergänzung des verdampfenden Wassers solange im Sieden erhalten werden, bis sich die Stärke gelöst und eine fast klare Flüssigkeit gebildet hat. Man verdünnt dann mit Wasser, setzt 2 Gramme reinen Jodzinks zu, füllt zum Liter und filtrirt. Die filtrirte Lösung muss im Dunkeln aufbewahrt, farblos sein, und eine mit dem 50fachen Volum Wasser verdünnte Probe darf beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nicht blau gefärbt werden.

c) Metaphenylendiamin.

Eine Lösung von Metaphenylendiamin stellt man sich durch Auflösen von 1 Gramm bei 63° schmelzendem Metaphenylendiamin, dem man verdünnte Schwefelsäure bis zum Auftreten einer deutlich sauren Reaction zusetzt, in 200 Cubikcentimetern destillirtem Wasser dar. Sollte die Lösung gefärbt sein oder

sich gefärbt haben, so ist sie vor dem Versuche durch frisch ausgeglühte Thierkohle zu entfärben.

Die Ausführung des Versuches geschieht ähnlich wie bei der Ammoniakbestimmung mit dem Nessler'schen Reagens.

Ausführung der colorimetrischen Bestimmung.

Man bringt 100 Cubikcentimeter des zu untersuchenden oder, wenn ein Vorversuch die Anwesenheit erheblicherer Mengen salpetriger Säure nachgewiesen hat, entsprechend verdünnten Wassers in einen engen, farblosen Cylinder, in welchem die Flüssigkeitsmenge eine 18—20 Centimeter hohe Schichte einnimmt, versetzt das Wasser mit 3 Cubikcentimetern Jodzinkstärkelösung und 1 Cubikcentimeter verdünnter (1 : 3) Schwefelsäure oder mit 1 Cubikcentimeter verdünnter Schwefelsäure (oder Essigsäure) und 1 Cubikcentimeter Metaphenylendiaminlösung und beobachtet, ob sofort oder nach Verlauf einiger Minuten eine blaue (bei Jodzinkstärke), beziehungsweise rothe Färbung auftritt. Erfolgt sofort nach dem Vermischen des Reagens die Färbung, so ist die Probe mit verdünntem Wasser (indem man 5, 10, 25 oder 50 Cubikcentimeter Wasser auf 100 Cubikcentimeter verdünnt) zu wiederholen. Die Verdünnung ist genügend, wenn die Färbung erst nach Verlauf einiger Minuten eintritt. Das Resultat des Versuches ist in solchem Falle mit dem Verdünnungscoëfficienten zu multipliciren.

Möglichst gleichzeitig mit der Anstellung des Versuches sind 2—4 gleich grosse und hohe Glascylinder mit 100 Cubikcentimetern Wasser zu füllen, in welche man für die Jodzinkprobe 1—4, für die Metaphenylendiaminprobe 0·5—2·5 Cubikcentimeter Nitritlösung, die im Cubikcentimeter 0·01 N_2O_3 enthält, gegeben hat. Man setzt dann jedem Cylinder 1 Cubikcentimeter verdünnte Schwefelsäure und je 3 Cubikcentimeter Jodzinkstärkelösung, beziehungsweise 1 Cubikcentimeter Metaphenylendiaminlösung zu und vergleicht die in den verschiedenen Cylindern hervorgerufenen Färbungen nach Verlauf von etwa 10 Minuten mit jener, welche die untersuchte Wasserprobe angenommen hat. Auch bei dieser Beobachtung stellt man die Cylinder auf eine weisse Unterlage und sieht von oben durch die Flüssigkeitssäule. Ein gleicher Gehalt an salpetriger Säure in den Vergleichscylindern ist aus der gleichen Farbenintensität zu folgern, wenn die Reaction nahezu in derselben Zeit in beiden Flüssigkeiten eingeleitet worden ist und in den nämlichen Zeitintervallen in gleicher Weise zugenommen hat. Die Versuche müssen bei Abhaltung des directen Sonnenlichtes und bei der Jodzinkprobe auch bei Abschluss von Luft vorgenommen werden.

Bestimmung mittelst Chamäleonlösung.

Bei Bestimmung der salpetrigen Säure mittelst Kaliumpermanganatlösung versetzt man 100 Cubikcentimeter des zu prüfenden Wassers mit hundertstelnormaler Chamäleonlösung im Ueberschuss und fügt dann 5 Cubikcentimeter verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) zu. Die Reduction der Uebermangansäure erfolgt in der angesäuerten Flüssigkeit sofort und gibt sich durch Abnahme — wenn die Permanganatlösung nicht im Ueberschusse zugesetzt wurde, durch Entfärbung — der violettrothen Färbung der Flüssigkeit zu erkennen. Um die Wirkung des Reagens auf gleichzeitig vorhandene organische Substanzen möglichst zu vermeiden, muss die Probe bei Temperaturen, die 22—25° nicht erreichen, ausgeführt und ohne Verzug der Ueberschuss des Chamäleons entfernt werden. Letzteres wird durch eine auf hundertstelnormale Kaliumpermanganat gestellte Hundertstelnormal-Kleesäurelösung bewirkt. Besitzen beide Lösungen gleichen Wirkungswerth, d. h. wird 1 Cubikcentimeter der Hundertstel-Permanganatlösung genau durch 1 Cubikcentimeter Hundertstelnormal-Oxalsäure entfärbt, so hat man von der verbrauchten Menge der gesammten Cubikcentimeter Chamäleonlösung nur die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Oxalsäurelösung abzuziehen, um aus der Differenz die Menge an salpetriger Säure berechnen zu können, welche im geprüften Wasser enthalten war.

Die Reaction zwischen salpetriger Säure und Permanganat einer- und zwischen Kleesäure und Permanganat anderseits verläuft nach folgenden Schemen:

I. 5 N_2O_3 (5 × 76 = 380 Gewichtstheile) + 4 $KMnO_4$ (4 × 158 = 632 Gewichtstheile) + 6 H_2SO_4 geben 10 HNO_3 + 4 $MnSO_4$ + 2 K_2SO_4 + H_2O.

II. 5 $H_2C_2O_4$ (5 × 126 = 630 Gewichtstheile) + 2 $KMnO_4$ (2 × 158 = 316 Gewichtstheile) + 3 H_2SO_4 geben 10 CO_2 + 2 $MnSO_4$ + K_2SO_4 + 8 H_2O.

Nach diesen Reactionsschemen entsprechen 190 Gewichtstheile salpetrige Säure 316 Gewichtstheilen Kaliumpermanganat und 630 Gewichtstheilen Oxalsäure. Da die nach Oxalsäure gestellte Hundertstelnormal-Chamäleonlösung im Cubikcentimeter 0·000316 Gramme Kaliumpermanganat, 1 Cubikcentimeter Hundertstelnormal-Oxalsäure aber 0·00063 Gramme Oxalsäure enthält, so zeigt auch jedes Cubikcentimeter ververbrauchter Chamäleon-, beziehungsweise Oxalsäurelösung 0·00019 Gramme salpetrige Säure an. Man hat daher nur die zur Oxydation der salpetrigen Säure verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Kaliumpermanganatlösung mit 0·19 zu multipliciren, um die in 100 Cubikcentimetern des untersuchten Wassers enthaltene Menge salpetriger Säure in Milligrammen zu erfahren.

Allgemeine Bemerkungen.

Salpetersäure-Bestimmung. Von den zahlreichen Methoden, welche zur Bestimmung der Salpetersäure empfohlen werden, bezwecken die einen die Isolirung der freien Säure und ihre Bestimmung im Destillate, andere die Verdrängung der Salpetersäure aus ihren Salzen durch bestimmte Mengen feuerbeständiger Verbindungen — Bestimmung aus dem Glühverlust — viele die Umwandlung der Salpetersäure in leicht bestimmbare Derivate, z. B. in Stickoxyd, Ammoniak etc. Einige Methoden suchen die Menge der Salpetersäure aus der oxydirenden Wirkung zu erschliessen, welche sie auf oxydirbare Verbindungen, wie Eisenoxydulsalze, Zinnchlorür, Indigo u. s. w., ausübt. Die Ergebnisse vieler dieser Methoden werden durch fremde, gleichzeitig vorhandene chemische Verbindungen, insbesondere organische, beeinträchtigt. Bei anderen Verfahren werden sehr complicirte Operationen und eine besondere Geübtheit in denselben, wie auch solche Hilfsmittel und Apparate, die nur besser dotirten Laboratorien zu Gebote stehen, erfordert.

Bestimmung mit Indigolösung.

Wir beschränken uns daher auf die Besprechung der mit den einfachsten Mitteln ausführbaren Methode, bei welcher die Menge der Salpetersäure nach der Menge titrirter Indigolösung gemessen wird, die durch Salpetersäure oxydirt und entfärbt wird. Die Methode gibt nur innerhalb eng gezogener Grenzen, die deshalb strenge eingehalten werden müssen, befriedigende Resultate. Man wendet zur Bestimmung 25 Cubikcentimeter Wasser an, die jedoch nicht mehr als 3, höchstens 4 Milligramme Salpetersäure enthalten sollen, um die Endreaction schärfer erkennen zu können.

Erforderliche Reagentien.

Als Reagentien sind für diese Bestimmung erforderlich: a) Eine Lösung von Kaliumnitrat, die im Liter 1·871 Gramme reines salpetersaures Kalium, somit im Cubikcentimeter 1 Milligramm N_2O_5 enthält. 2. Eine titrirte Indigolösung. Man verdünnt die unter den Reagentien verzeichnete Indigocarminlösung (Bd. III, pag. 210—227) oder eine aus 1 Theile fein zerriebenem Indigo in 3 Theilen rauchender Schwefelsäure bei niederer Temperatur hergestellte Lösung mit so viel destillirtem Wasser, dass dieselbe anfängt, in 12—15 Millimeter dicken Schichten durchsichtig zu werden. Der Titre dieser Indigolösung wird empirisch derart hergestellt, dass man dieselbe soweit verdünnt, bis 1 Cubikcentimeter der Kaliumnitratlösung 6—8 Cubikcentimeter Indigolösung zu entfärben, richtiger eine bläulichgrüne Färbung zu ertheilen vermag. Zu dem Ende wird 1 Cubikcentimeter Kaliumnitratlösung in einer etwas weiteren und längeren Proberöhre oder einem engen Becherglase mit 24 Cubikcentimetern destillirtem Wasser vermischt und dann schnell mit 50 Cubikcentimeter reiner, concentrirter Schwefelsäure versetzt. In das heiss gewordene Gemisch lässt man ohne Verzug aus der Burette die Indigolösung unter Umschütteln einfliessen, bis die Flüssigkeit bläulichgrün gefärbt erscheint. Hätte man weniger als 6—8 Cubikcentimeter Indigolösung hiezu verbraucht, so ist dieselbe so weit mit reinem Wasser zu verdünnen dass sie diese Concentration erreicht. Hierauf ist der Versuch zu wiederholen und zwar auch derart, dass man 2 Cubikcentimeter Kaliumnitrat und 23 Cubikcentimeter Wasser und dann 3 Cubikcentimeter Kaliumnitrat und 22 Cubikcentimeter Wasser, zum Versuche verwendet. Es muss genau die

zwei-, beziehungsweise dreifache Menge Indigolösung bis zum Zustandekommen der bläulichgrünen Färbung verbraucht werden.

Behufs Erzielung übereinstimmender Resultate ist es erforderlich, die Indigolösung möglichst schnell mit einem Male der Schwefelsäuremischung zuzusetzen, dabei fort und fort umzurühren und nur die letzten Zehntelcubikcentimeter tropfenweise bis zur dauernden Färbung zuzugeben. Deshalb muss der erste Versuch als ein orientirender über das ungefähr zu verbrauchende Quantum Indigolösung dienen. Das Verhältniss zwischen Salpetersäure und Indigolösung ist auf dem Standgefässe der letzteren derart zu notiren, dass man angibt, wie viele Cubikcentimeter derselben 1 Cubikcentimeter Kaliumnitratlösung = 0·001 Gramm N_2O_5 entsprechen. Die Indigolösung muss vor dem Lichte geschützt aufbewahrt werden.

Ausführung der Methode.

Die Salpetersäurebestimmung in Wässern wird genau in derselben Weise durchgeführt, wie für die Titrestellung der Indigolösung angegeben wurde. Für jeden Versuch sind genau 25 Cubikcentimeter Wasser und 50 Cubikcentimeter Schwefelsäure zu verwenden. Die Manipulationen müssen rasch ausgeführt werden, damit nicht während der Bestimmung erheblichere Temperaturänderungen eintreten, die durch das wechselnde Verhältniss von Schwefelsäure und zufliessender wässeriger Lösung veranlasst sind. Es müssen daher stets zwei Bestimmungen vorgenommen und bei der zweiten, wie oben angegeben, die bei der ersten ermittelte Menge Indigolösung auf einmal zugesetzt werden, damit bis zur Grünfärbung nur mehr wenige Zehntelcubikcentimeter Indigolösung tropfenweise zuzusetzen kommen. Beim zweiten Versuche verbraucht man meist etwas mehr Indigolösung, weil dabei der Fehler, welcher beim Vorversuche durch zu langsame Manipulation veranlasst sein kann, vermieden wird.

Die Oxydationsproducte des Indigos durch Salpetersäure sind nicht farblose Körper, sondern bräunlichgelbe; die Probeflüssigkeit wird daher um so dunkler gefärbt, je mehr Salpetersäure vorhanden ist. Die blaugrüne Färbung, durch welche die Endreaction angezeigt wird, ist von dem geringen Ueberschusse der Indigolösung verursacht, die dabei auftretenden Farbentöne werden daher verschieden sein, je nachdem mehr oder weniger Indigo durch die Salpetersäure oxydirt wurde, während die überschüssige Menge Indigolösung stets gering und nahezu dieselbe bleiben soll. Um daher ein schärferes Erkennen der Endreaction zu sichern, ist es räthlich, bevor man in Wässern Salpetersäurebestimmungen vornimmt, mehrere Versuche mit reinen Salpeterlösungen anzustellen, um sich mit den Nuancirungen der Endreaction bei Lösungen von verschiedenem Salpetergehalte vertraut zu machen.

Die Berechnung der Resultate ist einfach. Man dividirt zunächst die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Indigolösung durch jene Zahl, welche die für 0·001 Gramm N_2O_5 erforderlichen Cubikcentimeter Indigolösung angibt, und multiplicirt den erhaltenen Quotienten, wenn 25 Cubikcentimeter Wasser zum Versuche dienten, mit 4, um die Menge Salpetersäure in 100.000 Theilen Wasser zu erfahren. Z. B. wurden 25 Cubikcentimeter Wasser mit Indigolösung, von welcher 8 Cubikcentimeter 1 Milligramm N_2O_5 anzeigen, geprüft, und waren hiezu 28·5 Cubikcentimeter Indigolösung verbraucht, so sind in 100.000 Theilen derselben 14·25 Theile N_2O_5 enthalten $\left(\frac{28.5 \times 4}{8} = 14 \cdot 25\right)$.

Die gleichzeitig anwesenden organischen Substanzen beeinflussen die Resultate der Indigotitrirung, indem die Salpetersäure auch auf dieselben, und nicht blos auf den Indigo, oxydirend wirkt. Der dadurch bedingte Fehler lässt sich zumeist durch vorherige Oxydation mittelst Kaliumpermanganat beseitigen. Man versetzt 100 Cubikcentimeter Wasser mit 0·5 Cubikcentimeter reiner Natronlauge, erhitzt zum Kochen und fügt eine überschüssige Menge Chamäleonlösung zu. Man lässt die noch roth gefärbte Lösung erkalten, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, entfärbt mit Oxalsäurelösung, bringt dann die Flüssigkeit in ein Massgefäss, das 150 Cubikcentimeter anzeigt, füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke, schüttelt um und verwendet sodann

25 Cubikcentimeter des oxydirten und verdünnten Wassers zur Titrirung mit Indigolösung. Bei der Berechnung ist statt des Factors 4 die Zahl 6 einzusetzen.

Vorbemerkungen.

Bestimmung der organischen Substanzen. Auch die reinsten natürlichen Wässer enthalten, allerdings sehr geringe, Mengen organischer Stoffe, die sogenannten Huminsubstanzen, welche gegen oxydirende Einwirkungen sich erheblicher widerstandsfähig zeigen. Wässer dagegen, die einem mit organischen Abfällen durchsetzten Boden entstammen, enthalten organische Verbindungen von sehr verschiedenem chemischen Verhalten. Eine Scheidung dieser Verbindungen und die quantitative Bestimmung der einzelnen durchzuführen, ist derzeit unmöglich. Eine collective Bestimmung derselben, soweit sie nicht flüchtiger Natur sind, lässt sich aus der Menge des Abdampfrückstandes vor und nach dem Glühen desselben vornehmen, ist jedoch mit den unvermeidlichen Fehlern jeder Differenzbestimmung behaftet und gibt auch über die hygiene oder technische Bedeutung der vorhandenen Stoffe keine Auskunft. Bei den Wasseranalysen kommt es aber gerade darauf an, zu ermitteln, ob nebst den gewöhnlichen, zumeist schwer oxydirbaren organischen Verbindungen auch aussergewöhnliche, durch unreine Zuflüsse vermittelte in dem Wasser enthalten sind. Es ist durch die Beobachtung festgestellt, dass Fäulnissproducte stärker reducirend in der Regel wirken, als die Körper, aus welchen sie entstanden sind, und dass von aussergewöhnlichen Verunreinigungen betroffene Wässer sich durch stärker reducirende Wirkungen als solche zu erkennen geben.

Unter Mitwirkung höherer Temperaturen lassen sich auf trockenem Wege alle organischen Verbindungen durch Oxydationsmittel in anorganische überführen. Auf nassem Wege dagegen zeigen die organischen Stoffe selbst gegenüber den kräftigst wirkenden Oxydationsmitteln, Uebermangansäure, Chromsäure etc., ein sehr verschiedenes Verhalten, es erfolgt, selbst gleiche Bedingungen vorausgesetzt, die Mineralisirung der organischen Stoffe durchaus nicht gleichartig und auch nicht vollständig, weshalb aus der leicht bestimmbaren Menge eines Oxydationsmittels, welche von den organischen Substanzen eines bestimmten Wasserquantums reducirt wird, nur im Allgemeinen ein Schluss auf die Oxydirbarkeit der letzteren, nicht aber auf ihre absolute Menge, gezogen werden kann. Wendet man als Oxydationsmittel Kaliumpermanganat an, so wirken sowohl die mit den Wasserdämpfen flüchtigen, als die im Abdampfrückstand zurückbleibenden organischen Substanzen auf dasselbe reducirend. Aus stickstoffhältigen Stoffen wird hiebei mehr oder weniger Ammoniak abgespalten, das übrigens je nach den Versuchsbedingungen selbst wieder auf das Permanganat reducirend wirkt. Mit einem Gemische aus Kaliumbichromat und Schwefelsäure lässt sich in dem auf ein kleines Volum eingedampften Wasser nahezu vollständig der in den organischen Stoffen enthaltene Kohlenstoff zu Kohlensäure, deren Menge leicht bestimmbar ist, oxydiren. Bei diesem Verfahren entziehen sich aber die beim Eindampfen des Wassers verflüchtigten Substanzen der Bestimmung. Das Gleiche ist der Fall, wenn man den trockenen Abdampfrückstand eines Wassers nach den Methoden der Elementaranalyse der Untersuchung unterzieht, wobei man allerdings den gesammten Kohlenstoff und Stickstoff, der in den organischen Stoffen enthalten ist, bestimmen kann, wenn Sorge getragen ist, dass zuvor die im Abdampfrückstande enthaltenen Carbonate, Nitrite, Nitrate und das Ammoniak dabei unbetheiligt bleiben.

Mag man den einen oder den anderen Weg einschlagen, niemals gelangt man dazu, über die Gesammtmenge der in einem Wasser vorhandenen organischen Stoffe, beziehungsweise über die darin befindlichen stickstoffhältigen Substanzen in dem Sinne einen Aufschluss zu erhalten, wie man solchen bei der quantitativen Bestimmung einer einzelnen Verbindung, sei sie anorganischer oder organischer Natur, Aufschluss erhält. Da auch die gleichen Gewichtsmengen organischer Substanz nicht gleiche Mengen Kohlenstoff, Stickstoff etc. enthalten, so lässt sich selbst bei vollständiger Zersetzung derselben kein bestimmter, sondern nur ein allgemeinerer Aufschluss über ihre Menge gewinnen. Man muss sich daher bei Ermittlung der organischen Substanzen darauf beschränken, darüber Anhaltspunkte zu erhalten, ob überhaupt ein

Wasser leichter oxydirbare organische Stoffe enthält, eventuell ob darunter auch stickstoffhältige Körper sich befinden.

Nach den gegenwärtig herrschenden Ansichten werden vom hygienen Standpunkte besonders die im Wasser vorkommenden fäulniss- und gährungsfähigen Stoffe beachtet, weil sie theils für sich gesundheitsschädlich sind, theils einen günstigen Nährboden für die Entwicklung niederer Organismen, und darunter auch pathogener, bieten, meist auch viel leichter oxydirbar sind, so dass man aus der Menge von zu ihrer Oxydation verbrauchtem Sauerstoff auch auf ihre relative Menge schliessen darf. Nicht also die Stoffe selbst, sondern ihre Oxydirbarkeit, welche im Zusammenhange mit der gesundheitsschädlichen Eigenschaft des Wassers stehend gedacht wird, sind Gegenstand der quantitativen Bestimmung.

Ausführung der Bestimmung.

Zur Vornahme derselben benützt man vorwiegend eine hundertstelnormale Chamäleonlösung, die mit einem abgemessenen Volumen Wasser entweder in saurer, oder zuerst in alkalischer und dann saurer, Lösung eine bestimmte Zeit gekocht wird.

Das hiebei einzuhaltende Verfahren ist folgendes:

Es werden genau abgemessene 100 Cubikcentimeter Wasser in einen gereinigten, etwa 300 Cubikcentimeter fassenden Kolben gebracht, hierauf 0·5 Cubikcentimeter concentrirte Natronlauge (1 : 2) und 10 Cubikcentimeter, bei stärker verunreinigten Wässern 15 Cubikcentimeter Hundertstel-Kaliumpermanganatlösung, die zuvor auf hundertstelnormale Oxalsäurelösung titrirt wurde, zugesetzt. Man erhitzt zum Sieden und unterhält das Kochen 10 Minuten lang; hierauf lässt man auf etwa 60° erkalten und fügt 5 Cubikcentimeter verdünnte, reine Schwefelsäure (1 : 3) hinzu. Die Flüssigkeit muss nach dem Zusatz der Schwefelsäure noch deutlich roth gefärbt erscheinen. Wäre schon vor Zusatz der Schwefelsäure Entfärbung eingetreten, so müsste der Versuch mit einem grösseren Zusatz von Permanganatlösung als 10 Cubikcentimeter wiederholt werden. Zur rothgefärbten schwefelsauren Lösung fügt man 10 Cubikcentimeter hundertstelnormaler Oxalsäurelösung. Hiedurch wird die Entfärbung in kurzer Zeit, besonders beim Umschwenken des Kölbchens und Erwärmen, bewirkt. Ist die Flüssigkeit farblos geworden, so setzt man derselben Hundertstel-Permanganatlösung so lange unter Schwenkung des Kölbchens zu, bis die Lösung eine mindestens 5 Minuten anhaltende schwach rothe Färbung zeigt.

Von der Gesammtmenge der beim Versuche angewendeten Cubikcentimeter Permanganatlösung zieht man die Anzahl Cubikcentimeter ab, welche zur Oxydation der 10 Cubikcentimeter hundertstelnormaler Oxalsäurelösung verbraucht wurden; der Rest ergibt die zur Oxydation der organischen Substanz des Wassers in 100 Cubikcentimetern beanspruchten Cubikcentimeter der Permanganatlösung. Da 1 Cubikcentimeter der letzteren, wenn sie genau auf hundertstelnormal gestellt, mit Hundertstelnormal-Oxalsäure übereinstimmt, 0·316 Milligramme Kaliumpermanganat enthält und 0·08 Milligramme für die Oxydation verfügbaren Sauerstoff abgibt, so hat man nur die Differenz in Cubikcentimetern mit $\frac{3 \cdot 16}{x}$, wenn man die Menge Permanganat, oder mit $\frac{0 \cdot 08}{x}$, wenn man die Menge Sauerstoff erfahren will, die für 100.000 Theile Wasser erfordert werden, zu multipliciren. x bedeutet die Cubikcentimeter Permanganat, welche zur Oxydation der 10 Cubikcentimeter hundertstelnormaler Oxalsäure erforderlich sind, somit 10, wenn beide Lösungen genau auf hundertstelnormal gestellt sind. Decken sich beide Lösungen nicht, so ist statt 10 die Zahl einzusetzen, welche angibt, wie viele Cubikcentimeter der Chamäleonlösung von 10 Cubikcentimetern hundertstelnormaler Oxalsäure eben entfärbt werden. Entsprachen z. B. 11·5 Cubikcentimeter Chamäleonlösung 10 Cubikcentimetern der Oxalsäurelösung und wurden 100 Cubikcentimeter Wasser mit 10 Cubikcentimetern dieser Chamäleonlösung gekocht, hierauf nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch 10 Cubikcentimeter der Oxalsäurelösung entfärbt und mussten, um eine abermalige Röthung hervorzubringen, 6·6 Cubikcentimeter Chamäleonlösung hinzugefügt werden, so ergibt sich die zur

Oxydation der organischen Stoffe in 100.000 Theilen Wasser erforderliche Sauerstoffmenge zu 0·354 (denn 10 + 6·6 = 16·6, davon ab 11·5 bleibt 5·1 und $\frac{5 \cdot 1 \times 0 \cdot 08}{11 \cdot 5}$ = 0·354), welcher 1·401 Theile Kaliumpermanganat entsprechen ($\frac{5 \cdot 1 \times 3 \cdot 16}{11 \cdot 5}$ = 1·401).

Sonstige Bestandtheile der Wässer.

Bei Bestimmung der sonstigen, in den natürlichen Wässern vorkommenden Bestandtheile, der Alkalien, des Eisens, der Thonerde, Kieselerde, Phosphorsäure, des Chlors, der Schwefelsäure, kommen die allgemein üblichen Methoden der quantitativen Analyse in Anwendung und bedürfen keiner speciellen Erörterung.

Aussergewöhnliche Verunreinigungen durch Metalle.

Beachtenswerth sind die aussergewöhnlichen Verunreinigungen des Wassers durch gesundheitsschädliche Metalle, Blei, Kupfer, Zink, die durch Leitungsröhren, Wasserbehälter etc. veranlasst werden. Direct angestellte Versuche über das Verhalten der Metalle zu Lösungen von Salzen, welche die gewöhnlichen Bestandtheile der natürlichen Wässer sind, haben zu dem Ergebnisse geführt, dass bei Abwesenheit von Luft und Kohlensäure die Einwirkung der genannten Salze in wässerigen Lösungen auf Blei, Zink, Kupfer und auch auf die Legirungen dieser Metalle nur äusserst gering ist, dass aber Leitungsröhren, wenn sie abwechselnd Wasser oder Luft führen, von diesen Metallen, insbesondere von Blei, Mengen aufnehmen, die bei längerem Genusse gesundheitsschädliche Wirkungen hervorrufen.

Die Anwesenheit dieser Metalle gibt sich zuweilen im Wasser ohne sonstige Vorbereitung dadurch zu erkennen, dass auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser eine braune Färbung eintritt; bestimmter werden sie nachgewiesen, wenn eine grössere Menge (2—3 Liter), mit Salzsäure angesäuert, auf ein kleines Volum eingedampft, dann in die concentrirte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet wird. Der erhaltene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen, hierauf in Salpetersäure gelöst, die salpetersaure Lösung auf die genannten Metalle geprüft. In der vom Schwefelniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit ist auf Zink zu prüfen; man fügt derselben zur vollständigen Bindung der Salzsäure einen geringen Ueberschuss von essigsaurem Natrium zu. Es fällt aus der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung weisses Schwefelzink heraus, das auf seine Identität näher zu prüfen ist.

Hydrogenium peroxydatum. Wasserstoffsuperoxyd.

H_2O_2 = HOOH. Moleculargewicht 34.

Die arzneiliche Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds ist insbesondere bei Intoxicationen durch Kohlenoxyd, Kloakengas, Phosphor u. dergl. empfohlen worden. Demselben werden auch desinficirende Eigenschaften zugeschrieben. Als Toiletteartikel zum Blondfärben der Haare und zum Bleichen brauner Zähne findet es häufige Anwendung. In den atmosphärischen Niederschlägen findet sich zumeist eine geringe Menge von Wasserstoffsuperoxyd, und zwar sollen Polarwinde daran ärmere Niederschläge bringen, als Aequatorialwinde. Durchschnittlich finden sich im Liter Regenwasser 0·33—0·36 Milligramme Wasserstoffsuperoxyd.

Bereitung des Wasserstoffsuperoxyds.

Zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds dient das reine Baryumsuperoxydhydrat. Man stellt sich dieses dar, indem das käufliche Baryumsuperoxyd in verdünnte, kalte Salzsäure auf's Feinste zerrieben eingetragen wird, bis die Säure fast neutralisirt ist. Der filtrirten Lösung wird dann so viel Barytwasser zugesetzt, dass dadurch sowohl die verunreinigenden Metalle, Eisen, Mangan, Thonerde, als auch die Kieselsäure, die im rohen Baryumsuperoxyd immer enthalten sind, vollständig entfernt werden und sich anfängt, Baryumhyperoxydhydrat auszuscheiden. Man filtrirt den Niederschlag ab und fällt aus dem kalt gehaltenen Filtrate mit concentrirtem Barytwasser Baryumsuperoxydhydrat. Der dabei gebildete Niederschlag besteht aus $BaO_2 + 8 H_2O$. Er wird auf einem Filter gesammelt, vollständig mit kaltem Wasser gewaschen und in feuchtem Zustande in mit Glasstopfen verschlossenem Gefässe als Materiale zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds aufbewahrt.

Zur Bereitung des Wasserstoffsuperoxyds wird der feuchte Niederschlag allmälig unter beständigem Umrühren in verdünnte Schwefelsäure (1 : 6) eingetragen, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagirt. Die Temperatur der Lösung darf nie 15° C. erreichen. Nachdem sich das Baryumsulfat abgesetzt hat, wird die Lösung über Glaswolle filtrirt und an einem dunklen, kalten Orte wohl verschlossen aufbewahrt. Sowohl bei der Bereitung, wie bei der Aufbewahrung ist jede Berührung mit organischen Substanzen zu vermeiden, weshalb auch zur Darstellung die reinsten Gefässe und Substanzen zu verwenden sind.

Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds.

Durch Ausfrierenlassen der wässerigen Lösungen des H_2O_2 kann man concentrirtere erhalten. Das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt sich aber um so leichter, je concentrirter seine Lösung ist. Eine geringe Spur Schwefelsäure macht es beständiger, und durch einen Zusatz dieser Säure lässt sich selbst eine bereits begonnene Zersetzung hemmen. In absolut reinem Zustande ist das Wasserstoffsuperoxyd bisher nicht erhalten worden. In luftleerem Raume über concentrirte Schwefelsäure verdunstet, wird schliesslich eine syrupdicke, farb- und geruchlose Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1·453 erhalten, die auch bei — 30° nicht erstarrt. Die wässerige Lösung schmeckt herbe, bitter, erzeugt im concentrirten Zustande weisse Flecken auf der Haut und bleicht, wiewohl langsamer als Chlor, organische Farbstoffe.

Schon bei niederen Temperaturen findet langsam eine Zersetzung in Sauerstoff und Wasser statt. Bei 20° wird bereits eine Gasentwicklung bemerkbar, bei höheren Temperaturen, insbesondere gegen 100°, tritt die Zersetzung stürmisch, sogar unter Explosion ein. Verdünnte, wässerige Lösungen bei einem Gehalte von 3 bis 6 Procent (10—20 Volumen disponiblen Sauerstoff) sind beständiger und lassen sich durch Eindampfen, allerdings unter Verlust in Folge Verflüchtigung von Wasserstoffsuperoxyd concentriren. Aether entzieht wässerigen Lösungen das Wasserstoffhyperoxyd beim Schütteln. Die ätherische Lösung ist weit beständiger, sie lässt sich ohne Zersetzung destilliren.

Mit sehr vielen, namentlich fein vertheilten Körpern in Berührung, veranlasst das Wasserstoffsuperoxyd eigenthümlich verlaufende Zersetzungen. Mit fein vertheiltem Silber, Gold oder Platin in Berührung gebracht, erfolgt explosive Zersetzung in Wasser und Sauerstoff, wenn concentrirtes Wasserstoffsuperoxyd damit in Berührung kommt. Die Oxyde dieser Metalle zerfallen dabei in Metall und Sauerstoff, selbst wenn sie in wässerige Lösungen des H_2O_2 eingetragen werden. Chromsäure wird durch die verdünntesten wässerigen Lösungen in Ueberchromsäure, übermangansaures Kalium dagegen bei Anwesenheit von Schwefelsäure unter Freiwerden von Sauerstoff in schwefelsaures Mangan verwandelt. Baryumhydroxyd wird zu Baryumhyperoxydhydrat oxydirt. Es zeigt also das Wasserstoffhyperoxyd das eigenthümliche Verhalten, dass es ebenso stark oxydirend, als auch stark reducirend wirkt.

Reactionen.

Von diesem Verhalten macht man Gebrauch, um Wasserstoffsuperoxyd qualitativ nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen.

Jodkalium und Wasserstoffsuperoxyd wirken aufeinander unter Bildung von Kaliumhydroxyd und Ausscheidung von Jod, das zugesetzten Stärkekleister blau färbt. Die Reaction tritt um so später ein und vollzieht sich um so langsamer, je verdünnter die Lösungen sind. Bei Lösungen, welche 0·0001 Procent Wasserstoffsuperoxyd enthalten, vergehen bis zum Eintritte der Bläuung 20 Minuten, dagegen bei einem Gehalte von 0·1 Procent die Ausscheidung von Jod fast augenblicklich erfolgt. Die Empfindlichkeit dieser Reaction eignet sich zu einer colorimetrischen, quantitativen Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds in atmospärischen Niederschlägen. Durch Zusatz einiger Tropfen einer Eisenvitriollösung wird selbst in den verdünntesten Flüssigkeiten (Schnee, Regen, Hagel) die Reaction beschleunigt, so dass fast sofort die Blaufärbung der Stärke eintritt.

Eine Auflösung von übermangansaurem Kalium wird, wie bereits erwähnt, durch Wasserstoffsuperoxyd zersetzt und in Folge dessen entfärbt. Die Zersetzung erfolgt sowohl in neutralen, als in sauren Flüssigkeiten. In schwefelsaurer Lösung

geht sie nach dem Schema vor sich: $2 KMnO_4 + 5 H_2O_2 + 3 H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2 MnSO_4 + 8 H_2O + 10 O$.

Auch diese Reaction kann zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds, wenn es in nicht zu geringer Menge vorhanden ist, benützt werden. Bedingung ist, dass keine anderen, auf Chamäleon reducirend wirkenden Substanzen vorhanden sind.

Eine sehr empfindliche und charakteristische Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd ist durch das Verhalten der Chromsäure zu demselben gegeben; vergl. pag. 312.

Eine Vermischung von Eisenoxyd und rothem Blutlaugensalz scheidet auf Zusatz von H_2O_2 Berlinerblau ab. Aus Bleiessig scheidet H_2O_2 braunes Bleisuperoxyd ab. Indigolösung wird entfärbt, durch reducirende Mittel entfärbte Indigolösung aber wieder durch H_2O_2 unter Zusatz von etwas Eisenoxydullösung blau gefärbt.

Frisch bereitete Guajactinctur, mit H_2O_2-Lösung bis zur Trübung gemischt, färbt sich auf Zusatz weniger Tropfen eines kalt bereiteten Malzauszuges oder von Blutflüssigkeit sofort blau.

Es ist bemerkenswerth, dass sämmtliche Reactionen, welche zum Ozonnachweis in der Atmosphäre dienen, auch durch Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufen werden und dass demnach ein positiver c h e m i s c h e r Beweis für das Vorhandensein des Ozons in der Atmosphäre bis jetzt nicht erbracht ist. Indess ist der Nachweis des Ozons in der Atmosphäre auf spectroskopischem Wege durch die demselben charakteristischen Absorptionsbänder gelungen. Es ist jedoch das Ozon nur in den oberen Schichten der Atmosphäre ein beständiger Bestandtheil und kommt daselbst in grösserer Menge als in den tieferen vor.

Unterscheidung von Ozonwasser.

Eine wässerige Lösung lässt sich von Ozonwasser, das in den Arzneischatz einzuführen jeweilig auch versucht worden ist, zunächst dadurch unterscheiden, dass letzteres den charakteristischen Geruch des Ozons besitzt und dass mit Ozonwasser benetzte Körpertheile auch nach dem Trocknen noch einige Zeit den Ozongeruch beibehalten, während Wasserstoffhyperoxyd geruchlos ist. Uebrigens ist Ozonwasser noch weniger haltbar, als H_2O_2-hältiges Wasser, da es schon nach dreitägiger Aufbewahrung seinen Ozongehalt grösseren Theils verliert.

Im Handel kommt das Wasserstoffsuperoxyd von sehr verschiedenem Gehalte und meist verunreinigt vor. Als Verunreinigungen werden genannt: Salzsäure, Phosphorsäure, Eisen, Kalk, Kieselerde etc.

Die Aufbewahrung muss eine sehr sorgfältige sein, sowohl rücksichtlich der Abhaltung von Staub etc., als in Beziehung auf Lichtabschluss und Erhaltung niederer Temperaturen (Kellerraum). Bei concentrirteren Präparaten soll zur Verhütung von Explosionen luftdichter Verschluss umsoweniger stattfinden, als bei sonstigem Schutz das H_2O_2 luftbeständig ist.

Mineralische Basen und deren Salze.

Aluminiumverbindungen.

Alumen. Alumen ustum. Alaun, entwässerter Alaun. $K_2Al_2(SO_4)_4 + 24$ aq.
Moleculargewicht 948, entwässert 516.

Während in der 6. Ausgabe der Pharmacopoe die Anforderung, dass zum arzneilichen Gebrauche nur der Kalialaun verwendet werden dürfe, nicht bestimmt

gestellt war, wird durch die vorgeschriebenen Identitätsproben der gegenwärtigen Pharmacopoe nur der Kalialaun zugelassen, der Ammoniakalaun directe ausgeschlossen.

Das schwefelsaure Aluminium bildet mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze, die in regulären Octaëdern krystallisiren und mit dem allgemeinen Namen Alaune bezeichnet werden. Man pflegt je nach dem Alkali, das sie enthalten, Kali-, Natron- und Ammoniakalaun zu unterscheiden, gebraucht aber den Ausdruck Alaun auch für jene isomorphen Doppelsalze mit Alkalisulfaten, welche mit den dem Aluminium gleichwerthigen Metallbasen des Eisens, Mangans, Chroms, gebildet sind, und unterscheidet darnach auch einen Eisen-, Mangan-, Chromalaun.

Gewinnungsweisen des Alauns

Das Materiale zur Gewinnung des Thonerde- und insbesondere des Kalialauns bilden in der Natur vorkommende Mineralien: der Alaunstein, die Alaunerde, der Beauxit, der Alaunschiefer u. s. w.

Der Alaunstein kommt in Gesteinen (meist Quarz, Alaunfels) eingesprengt oder derb vor; er ist sogenannt basischer Kalialaun — aus den Bestandtheilen des Alauns und 2 Molecülen Aluminiumhydroxyd bestehend — und wird durch Erhitzen auf 500° unter Abscheidung von Wasser und Aluminiumoxyd in normalen Alaun zerlegt. Durch Befeuchten des Röstproductes mit Wasser und nachheriges Auslaugen mit heissem Wasser gelangt letzterer in Lösung und wird durch Krystallisation gewonnen. Eine zu starke Erhitzung, wobei Schwefelsäure zersetzt und verflüchtigt würde, muss des Verlustes an Ausbeute wegen vermieden werden. Bei dieser Bereitung erhält man cubische Krystalle, die frei von Eisensalz sind, aber eine röthliche Farbe von fein vertheiltem, die technischen Zwecke nicht beeinträchtigendem Eisenoxyd besitzen. Von dem älteren Hauptorte, wo der Alaun auch jetzt noch gewonnen wird, führt derselbe den Namen römischer — auch cubischer — Alaun.

Weitaus grössere Mengen des im Handel vorkommenden Alauns werden aus der Alaunerde — Alaunschiefer etc. — gewonnen.

Die Alaunerde ist zumeist von Braunkohle durchsetzter Thon, welcher Schwefelkies, zuweilen auch Schwefel in feiner Vertheilung enthält. Manche Alaunschiefer sind so kohlenstoffreich, dass sie beim Erhitzen, zuweilen sogar freiwillig sich entzünden. Lässt man dieselben verwittern, bevor sie der Röstung unterworfen werden, so bildet sich neben Eisenvitriol, der durch weitere Oxydation in basisch schwefelsaures Eisenoxyd übergeht, auch Aluminiumsulfat unter Abscheidung von Kieselerde. Das Product der Verwitterung und der nachfolgenden Röstung enthält schliesslich ein Gemisch aus löslichem, schwefelsaurem Aluminium, aus Eisenvitriol und aus unlöslichem, basischem Ferrisulfat. Beim Auslaugen der Masse gehen erstere in Lösung; ist diese geklärt, so wird sie eingedampft, womit zunächst der Eisenvitriol grösseren Theils durch Auskrystallisiren entfernt wird, sodann eine entsprechende Menge eines Kaliumsalzes, Chlorkalium, schwefelsaures Kalium etc. zugefügt. Bei ruhigem Stehen der Flüssigkeit bilden sich grosse octaëdrische Krystalle, bei gestörter Krystallisation werden kleine Krystalle — Alaunmehl — erhalten. Durch Umkrystallisiren wird der geringe Eisengehalt entfernt.

Sehr reiner Alaun wird aus Kryolith (Fluoraluminium-Natrium $Na_6 Al_2 Fl_{12}$) gewonnen. Das gepulverte Mineral wird mit Kalk zusammengeschmolzen, wobei sich einerseits Fluorcalcium, anderseits Natriumaluminat bildet, das durch Auslaugen mit Wasser und Einleiten von Kohlensäure in Natriumcarbonat und Aluminiumhydroxyd zerlegt wird. Aus letzterem stellt man Aluminiumsulfat und mit diesem Alaun her.

Der Beauxit ist der Hauptmasse nach Aluminiumhydroxyd, dessen Menge je nach Beschaffenheit des Minerals 50—74 Procente beträgt, und enthält wechselnde Mengen Eisenoxyd, Kalk, Kieselerde, Phosphorsäure etc. Seine Verarbeitung wird entweder auf trockenem Wege durch Glühen mit Natriumsulfat und etwas Kohle oder auf nassem Wege mit Soda und Schwefelsäure bei höherem Drucke durchgeführt.

Eigenschaften.

Der Alaun krystallisirt vorzugsweise in Octaëdern, deren Ecken häufig durch Würfelflächen ersetzt sind. Cubische Krystalle erhält man aus Lösungen,

welche etwas basischen Alaun enthalten. Man versetzt zu dem Zwecke eine bei 40° gesättigte Alaunlösung mit so viel Kalilauge, dass noch kein bleibender Niederschlag von Aluminiumhydroxyd gebildet wird, und lässt dann die Lösung bei niederer Temperatur krystallisiren. Bei gewöhnlicher Temperatur (von 15°) wird der Kalialaun von 10 Theilen Wasser gelöst. Der Alaun schmilzt schon bei 92° in seinem Krystallwasser und bedarf daher bei 100° nur 1 Drittel Wasser zur Lösung. Diese hat einen herben, zusammenziehenden Geschmack und reagirt sauer. In einer Lösung von schwefelsaurem Aluminium und in Alkohol ist der Alaun unlöslich, in warmem Glycerin ist er reichlich löslich. Aus der Luft zieht er Ammoniak an und beschlägt sich in Folge dessen mit einem weissen, aus basischem Aluminiumsulfat bestehenden Pulver. Bis 25° verwittert er an trockener Luft wenig. Von 60° an gibt der Alaun Wasser ab bis 34 Procent, das er in der Kälte wieder anzieht. Die wässerige Alaunlösung erleidet bei 100° nach längerer Einwirkung eine theilweise Zersetzung, indem sich basischer Alaun in Flocken ausscheidet. Selbst der krystallisirte Alaun neigt bei mässiger Erwärmung zu einer theilweisen Zersetzung, die sich durch eine Trübung bemerkbar macht.

Zu arzneilichen Zwecken wird neben dem krystallisirten Alaun auch der sogenannte **gebrannte Alaun, Alumen ustum**, verwendet.

Die Temperatur, welche zur Entwässerung des Alauns erforderlich ist, wird sehr verschieden, auf 100°, 180° und selbst 300°, angegeben. Es kommt eben darauf an, unter welchen Umständen das Austrocknen vorgenommen wird. Durch fortgesetztes Erhitzen auf 100° in einem trockenen Luftstrome verliert der Alaun seinen gesammten Gehalt an Krystallwasser (vergl. Bd. III, pag. 19). Schneller vollzieht sich diese Wasserabgabe, wenn der Alaun in geräumigen Töpfen auf etwa 180—200° erhitzt wird. Hiebei bläht sich der in seinem Krystallwasser geschmolzene Alaun durch die entweichenden Wasserdämpfe stark auf und bleibt schliesslich eine sehr lockere, poröse, theilweise grobblasige Masse, wodurch jedoch das völlige Garbrennen erschwert wird, indem die Hitze nicht gleichmässig sich der Masse mittheilt und durch stellenweises Ueberhitzen dieselbe todtgebrannt, d. h. Schwefelsäure aus der Verbindung ausgeschieden wird. Der Gewichtsverlust beträgt beim vollständigen Entwässern 45·5—45·8 Gewichtstheile, wenn nicht durch Ueberhitzen auch Schwefelsäure zersetzt worden ist.

Der bei mässiger Hitze entwässerte Alaun ist eine lockere, leicht zerreibliche Masse, die sich in Wasser langsam, aber vollkommen, namentlich beim Erwärmen löst. Stärker gebrannter Alaun lässt meist einen, allerdings geringen, unlöslichen Rückstand.

Das Präparat ist im gepulverten Zustande in gut verschlossenen Flaschen vor Wasseranziehung geschützt aufzubewahren.

Bei der Prüfung des Alauns ist zunächst dessen Identität als Kalialaun festzustellen. Dessen wässerige Lösung muss auf Zusatz von Natronlauge Anfangs einen weissen, gallertartigen Niederschlag abscheiden, der bei weiterem Zusatz des Reagens wieder verschwindet und beim Erwärmen keinen Geruch nach Ammoniak, keine blaue Färbung des an die Mündung der Proberöhre gehaltenen rothen Lackmuspapiers, auch keine Nebel bei Annäherung eines mit Salzsäure benetzten Glasstabes zu erkennen gibt. Nach Zusatz von Chlorammonium in die natronhältige Lösung muss der ursprünglich aufgetretene Niederschlag wieder zum Vorscheine kommen. Das Filtrat der mit überschüssigem Ammoniak versetzten wässerigen Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser keine weisse Fällung von Schwefelzink ausscheiden und muss nach dem Verdampfen und nachfolgenden Erhitzen bis zum Glühen einen feuerbeständigen Rückstand geben, der in Wasser sich löst und durch die Reactionen auf Schwefelsäure und Kalium sich als Kaliumsulfat erweist. Der gebrannte Alaun soll eine rein weisse, nicht durch fein vertheiltes Eisenoxyd verursachte, röthliche Färbung zeigen; beim Erwärmen mit 25 Theilen Wasser und längerem Stehen eine vollständige klare Lösung von deutlich saurer Reaction geben, die auch nach Zusatz einiger

Prüfung des Alauns.

Tropfen einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz nicht sofort eine blaue Färbung durch abgeschiedenes Berlinerblau erzeugen darf.

Verhalten zu Farbstoffen. Der Alaun hat eine ausgedehnte Anwendung in der Technik und ist das älteste bekannte Beizmittel der Färberei, bei der jedoch der basische Alaun vorzugsweise Verwendung findet. Das Aluminiumhydroxyd besitzt die Fähigkeit, gelöste Farbstoffe in Gestalt von Farblacken niederzuschlagen. Imprägnirt man daher Thier- oder Baumwollfasern mit Lösungen von Thonerdesalzen, und zwar solcher von schwachen Säuren, so hält die Faser das basische Salz zurück und erlangt in diesem gebeizten Zustande die Fähigkeit, Farbstoffe in Form unlöslicher Lacke auf sich niederzuschlagen und sich solcher Art waschecht zu färben. Von diesem Verhalten macht auch die analytische Chemie Gebrauch, einerseits, um Farbstoffe, anderseits, um Alaun in Genuss- und Nahrungsmitteln nachzuweisen. Um z. B. im Mehl oder Brot Alaun nachzuweisen, durchfeuchtet man dasselbe mit einer alkoholischen Lösung von Campecheholz (1 : 50 Alkohol). Bei Anwesenheit von Alaun färbt sich dasselbe mehr oder minder rothviolett, wogegen normales Brot und reines Mehl strohgelb erscheint. Ein vergleichender Versuch erleichtert die Beurtheilung.

Aluminium aceticum. Essigsaures Aluminium. $Al_2(OH)_2(CH_3COO)_4$. Moleculargewicht 324. **Aluminium aceticum solutum. Liquor Aluminii acetici. Aluminiumacetat-Lösung.**

Darstellung nach Vorschrift der Pharmacopoe. Die Bereitungsvorschrift für dieses Präparat ist der deutschen Pharmacopoe entnommen, nur ist die Menge der verdünnten Essigsäure wegen des geringeren Gehaltes der officinellen Säure (20·4 Aust. und 30·0 Germ.) vermehrt und dementsprechend die Wassermenge vermindert worden, doch so, dass schliesslich die gleichen Flüssigkeitsmengen, 1360 Gramme, im Verhältnisse zum Aluminiumsulfat und Calciumcarbonat beibehalten sind. Die von der deutschen Pharmacopoe vorgeschriebene Menge Essigsäure entspricht der zur Bildung von Zweidrittel essigsaurem Aluminium aus 300 Theilen Aluminiumsulfat theoretisch berechneten Menge ($Al_2(SO_4)_3 + 18$ aq. =) 666 : ($4 C_2H_4O_2$ =) 240 = 300 : x = 108·1 und 108·1 : x = 30 : 100 = 360). Die österreichische Pharmacopoe schreibt 540 Gramme verdünnte Essigsäure vor, in der 110·1 Gramme Essigsäurehydrat enthalten sind (540 : x = 100 : 20·4), hat also einen geringen Ueberschuss (2 Gramme). Zur vollständigen Zersetzung des schwefelsauren Aluminiums durch Calciumcarbonat wären theoretisch 135·1 Gewichtstheile erforderlich, es fehlen somit 5 Gramme.

Das Aluminiumsulfat ist indess nie frei von Alkalisulfat, so dass gewöhnlich nur 95 Procent Reinsubstanz in Rechnung zu nehmen sind, für welche zur Umsetzung 128·3 Theile $CaCO_3$ genügen. Darnach würde sich aber auch die Menge der Essigsäure rechnungsmässig auf 500 Gramme reduciren.

Zur Darstellung des Präparates ist nur zu bemerken, dass des stärkeren Aufschäumens wegen in einer geräumigen Schale die Umsetzung einzuleiten, stets nur eine kleine Menge von Calciumcarbonat zuzusetzen, die Einwirkung aber durch beständiges Umrühren zu unterstützen ist. Die Mischung muss während des 24 stündigen Stehens öfter aufgerührt werden und ist, wenn zuletzt an einer abfiltrirten Probe nach Zufügen von Calciumcarbonat ein Aufbrausen erfolgen sollte, derselben etwas Calciumcarbonat zuzusetzen. Man bringt die Mischung auf ein Seihtuch, befördert das Ablaufen der Flüssigkeit durch gelindes Drücken, presst schliesslich den Bodensatz aus, ohne ihn jedoch auszuwaschen, und filtrirt die nach längerem Stehen geklärte Flüssigkeit. Sie ist in der Kälte in gut verschlossenen Flaschen zu bewahren, nachdem das specifische Gewicht, wenn erforderlich, durch einen entsprechenden Wasserzusatz hergestellt ist. Bei genauer Arbeit beträgt das Filtrat 1250—1300 Theile. Es enthält etwa 0·4 Procent Gyps, wovon sich beim Stehen noch ein Theil ausscheidet.

Beschaffenheit und Eigenschaften. Die Grenze des zulässigen Gypsgehaltes ist durch die Pharmacopoe damit gezogen, dass 1 Volum Flüssigkeit, mit dem doppelten Volum Alkohol gemischt,

nur eine Trübung, keinen Niederschlag erzeugen darf. Als Identitätsreaction für die richtige Beschaffenheit des Präparates darf das Verhalten zu Alkalisulfat gelten. Ein 2procentiger Zusatz desselben soll beim Erhitzen ein Gelatiniren der Flüssigkeit bewirken, beim Erkalten jedoch die Flüssigkeit wieder klar erscheinen. Das Präparat riecht schwach nach Essigsäure, muss farblos sein, sauer reagiren, süsslich zusammenziehend schmecken.

Wird die Lösung bei Temperaturen unterhalb 38^0 verdunstet, so erhält man eine durchscheinende, zerreibliche Masse von basischem Aluminiumacetat, die sich in Wasser, namentlich auf Zusatz von etwas Essigsäure, wieder löst.

Das nach vorstehender Vorschrift bereitete Präparat entspricht auch den Anforderungen der ungarischen Pharmacopoe. Die helvetische und die russische Pharmacopoe lässt eine neutrale Verbindung nach der von Burow gegebenen Vorschrift durch kalte Fällung einer Lösung von Bleizucker (80—100 Theile) mit Alaun (53, beziehungsweise 66 Theile) und Glaubersalz (10, 12 Theile) darstellen. Die Burow'sche Flüssigkeit enthält neben neutralem Aluminiumacetat auch Kaliumacetat, Natriumsulfat, überschüssigen Alaun und meist auch Blei. Das specifische Gewicht soll nach Ph. Russica 1·023—1·026 sein, die Lösung soll 1·3 Procent Aluminiumoxyd enthalten. Die grössere Haltbarkeit der Burow'schen Lösung scheint durch den Gehalt an Alkaliacetat, beziehungsweise Sulfat bedingt zu sein. Glycerin und Alkohol vermehren die Haltbarkeit der Lösung nicht.

Im arzneilichen Gebrauche steht übrigens die Burow'sche Lösung von sehr verschiedener Concentration, 2—15 Procent, und werden bei ihrer Bereitung verschiedene Methoden angewendet. Das neutrales Aluminiumacetat enthaltende Präparat wird durch Wechselzersetzung äquivalenter Mengen Aluminiumsulfat und Baryumacetat oder durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in der erforderlichen Menge Essigsäure hergestellt, wohl auch durch Zersetzung von Alaun mit Baryum- oder mit Bleiacetat. Je nach der Menge Wasser, die hiebei angewendet wird, ist auch der Gehalt an Aluminiumacetat verschieden. Den Bleigehalt entfernt man aus den Lösungen einfacher, als durch Schwefelwasserstoff, durch entsprechende Mengen Schwefelbaryum oder -Calcium.

Schon in Rücksicht dieser verschiedenen Bereitungsweisen ist die Prüfung des officinellen Präparates auf seine vorschriftsmässige Beschaffenheit geboten. Vor Allem darf das Präparat keine durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle und auch keine Baryumverbindung enthalten. Kleine Verunreinigungen mit schwefelsaurem Alkali sind wohl zu dulden. Prüfung.

Die deutsche Pharmacopoe fordert eine quantitative Bestimmung des Thonerdegehalts und des Aluminiumacetats. Das Aluminiumoxyd wird aus einer abgewogenen Menge des Präparats (etwa 10 Gramme) durch Zusatz von einer Lösung Ammoniumcarbonat als Hydroxyd gefällt, das, nachdem es sich abgeschieden hat, vorsichtig von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, wiederholt mit heissem Wasser ausgelaugt dann erst auf das Filter gebracht und nach vollständigem Auswaschen scharf getrocknet, geglüht und schliesslich gewogen wird. Das Präparat soll 2·5—3 Procente Al_2O_3 enthalten. Die Berechnung erfolgt nach der Proportion; das Moleculargewicht des Al_2O_3 (102) verhält sich zum Moleculargewicht des Aluminiumacetats (324), wie die gefundene Menge $Al_2O_3 : x$.

Der Gehalt an Aluminiumacetat soll titrimetrisch ermittelt werden. 10 Gramme des Präparates, mit 20 Grammen Wasser und einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung vermischt, sollen bis zum Eintritt der Röthung nicht weniger als 9·2—9·8 Cubikcentimeter Normalalkali (entsprechend 7·47—7·96 Procente) erfordern. Enthält das Präparat freie Essigsäure, so ist das Resultat unrichtig.

Aluminium sulfuricum. Schwefelsaures Aluminium. $Al_2(SO_4)_3 + 18\ H_2O$. Moleculargewicht 666.

Das Aluminiumsulfat ist als Materiale für die Darstellung des Aluminiumacetats in die Pharmacopoe aufgenommen; für sich hat es kaum arzneiliche Verwendung.

Darstellung. Erhalten wird dasselbe durch Auflösen des Aluminiumhydroxyds in verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation. Bei der fabriksmässigen Gewinnung wird das aus dem Kryolith oder Beauxit dargestellte Aluminiumoxyd verwendet. Da dieses (vergl. pag. 429) meist alkalihältig ist, so ist auch das daraus dargestellte Sulfat damit verunreinigt.

Unter dem Namen concentrirter Alaun wird für den technischen Bedarf Aluminiumsulfat aus möglichst eisen- und kalkfreiem Porzellanthon dargestellt, den man erst in Oefen röstet und dann fein vermahlen mit Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1·45 auszieht. Nachdem das Gemisch längere Zeit gestanden hat und schliesslich zur Beförderung der Zersetzung erwärmt worden ist, laugt man die Masse aus, trennt die geklärte Lösung vom unaufgeschlossenen Thone und der Kieselerde, neutralisirt die überschüssige Schwefelsäure mit Aluminiumhydroxyd und dampft endlich die Lauge ein, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten erstarrt. Die in Tafelform gebrachte weiche Masse kommt in Stücke zerschnitten in den Handel.

Eigenschaften. Das krystallisirte Aluminiumsulfat bildet weisse perlmutterglänzende Blättchen, die sich in Wasser sehr leicht lösen. Die Lösung reagirt sauer und schmeckt herbe zusammenziehend. Beim Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, schliesslich bleibt eine poröse Masse, die sich in Wasser langsam löst. In der Rothgluth tritt Zersetzung ein.

Digerirt man die wässerige Lösung mit Aluminiumhydroxyd, so bilden sich basische, in Wasser unlösliche Salze. Mit Kaliumsalzen scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag von Alaun aus, der im Ueberschusse des Aluminiumsulfates unlöslich ist. Dieses Verhalten benützt man auch als Reagens auf Kaliumsalze.

Prüfung. Das zu arzneilichen Zwecken bestimmte Präparat muss sich in 2 Theilen Wasser klar lösen. Die wässerige, mit kohlensaurem Ammonium versetzte Lösung muss, vom abgeschiedenem Aluminiumhydroxyd durch Filtration getrennt, ein Filtrat geben, von dem ein Theil, zur Trockene verdunstet und bis zum Glühen erhitzt, nur einen sehr geringen Rückstand (alkalische Salze und Magnesiumverbindungen) hinterlassen, ein anderer Theil, mit Schwefelwasserstoff versetzt, keine weisse Fällung von Schwefelzink erzeugen darf.

Die wässerige Lösung von Aluminiumsulfat darf durch eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz kein Berlinerblau (Eisen) abscheiden und durch Schwefelwasserstoff keine dunkle Färbung — Blei — annehmen.

Um freie Schwefelsäure im Präparate nachzuweisen, kann man das Verhalten desselben zu chlorsaurem Kalium und jodkaliumhältigem Stärkekleister benützen. Ist freie Schwefelsäure vorhanden, so färbt sich eine frisch bereitete wässerige Lösung, der man einige Körnchen kaliumchlorat- und jodkaliumhältigen Kleister zugesetzt hat, sofort blau; fehlt es an freier Säure, so erfolgt allerdings, aber erst nach einiger Zeit, zwischen Schwefelsäure, Jodkalium und Kaliumchlorat eine Gegenwirkung, wobei Jod frei und Jodstärke gebildet wird.

Der Nachweis freier Säure lässt sich auch mit durch Ultramarin blau gefärbten, ungeleimten Papierstreifen führen. Bei Anwesenheit freier Schwefelsäure tritt Entfärbung ein, wenn der Papierstreifen in die wässerige Lösung des Aluminiumsulfats gelegt wird. Auch die Blauholztinctur kann zum Nachweise benützt werden (vergl. pag. 426). Einige Tropfen derselben färben die wässerige Lösung violettroth, bei Anwesenheit von freier Säure aber schwach bräunlichgelb.

Reactionen auf Aluminiumverbindungen. Die wesentlichsten Merkmale, an welchen das Aluminium in seinen Salzen erkannt werden kann, sind theils positive, theis negative. Schwefelwasserstoff

wirkt auf Thonerdezalze nicht ein, Schwefelammonium fällt kein Schwefelaluminium, sondern, wie Ammoniak und kohlensaures Ammonium, Aluminiumhydroxyd, das in den genannten Fällungsmitteln so viel wie unlöslich ist. Kali und Natronlauge scheiden aus den Thonerdelösungen Aluminiumhydroxyd aus, das im Ueberschusse des Fällungsmittels sich löst. Wird das Alkali derart durch eine Säure neutralisirt, dass für das Aluminiumhydroxyd keine Säure disponibel bleibt, was am bequemsten durch Hinzufügen eines Ammoniumsalzes, z. B. Chlorammonium, bewirkt werden kann, so scheidet sich das Aluminiumhydroxyd aus der alkalischen Lösung ab. Alkaliphosphatlösung fällt phosphorsaures Aluminium, das sich gleichfalls in Kali- oder Natronlauge löst, durch Chlorammonium aber aus der Lösung unverändert abgeschieden wird. Eine Verwechslung der Thonerdesalze kann mit Zinksalzen bei der Reaction mit Schwefelammonium eintreten. Beide Basen geben weisse Niederschläge, aber das gefällte Schwefelzink ist in Kalilauge unlöslich, wogegen das Aluminiumhydroxyd darin gelöst wird. Ein weiterer Unterschied zwischen Zink und Thonerdesalzen ist auch in dem Verhalten zu Ammoniak gegeben, worin Zinkoxyd löslich, Aluminiumhydroxyd aber unlöslich ist.

Ammoniakverbindungen.

Ammonia. Ammoniak. NH_3. Moleculargewicht 17. **Liquor Ammonii caustici. Spiritus salis ammoniaci causticus. Salmiakgeist. Aetzammoniak.**

Das Aetzammoniak wird von fast allen Pharmacopoeen von gleichem Concentrationsgrade gefordert, das specifische Gewicht zu 0·960 normirt.

Das Ammoniak bildet sich aus seinen Elementen direct, wenn auf das Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff dunkle elektrische Entladungen wirken. Es entsteht ferner durch Einwirkung von Wasserstoff im Status nascens auf salpetrigsaure und salpetersaure Salze, bei der Fäulniss sowie bei der trockenen Destillation für sich oder unter Mitwirkung von Alkalihydraten aller stickstoffhältigen Verbindungen des Thier- und Pflanzenreiches. Früher wurde durch trockene Destillation von thierischen Stoffen, Knochen, Hörnern etc. der sogenannte Hirschhorngeist gewonnen; gegenwärtig sind die bei der Leuchtgasfabrication abfallenden Gaswässer die wichtigste Fundgrube für die Gewinnung der Ammoniakverbindungen.

Zur Darstellung des Ammoniaks verwendet man Chlorammonium oder Ammoniumsulfat, oft auch ein Gemisch beider, welche, je nachdem man Ammoniakgas oder dessen Auflösung in Wasser verlangt, mit Aetzkalk oder Kalkhydrat, das mit Wasser zu einem Brei angerührt ist, in geeigneten Apparaten, bei Darstellung im Kleinen in Glaskolben erhitzt werden. Das zugleich mit Wasserdämpfen entweichende Ammoniakgas lässt man zuerst eine Waschflasche passiren, damit es von mechanisch mitgerissenen Theilchen aus dem Destillirapparate gereinigt werde, und dann in eine mit destillirtem Wasser wenig über die Hälfte gefüllte Flasche treten, welche entsprechend abgekühlt wird. Darstellung.

Die Gegenwirkung zwischen Kalkhydrat und Chlorammonium verläuft nach dem Schema: $2\,NH_4Cl$ (= 107 Gewichtstheile) + $Ca(OH)_2$ (= 74 Gewichtstheile) geben $2\,NH_3$ (34 Gewichtstheile) + $CaCl_2$ + $2\,H_2O$. Sonach wären auf 10 Theile Salmiak 7 Gewichtstheile Kalkhydrat erforderlich. In der Praxis stellt sich jedoch der Bedarf höher, damit eine vollständige Zersetzung des Salmiaks stattfindet. Bei Darstellung von Ammoniakgas verwendet man zumeist 1 Theil NH_4Cl auf 2 Theile $Ca(OH)_2$. Von letzterem wird jedoch ein Theil zurückgehalten, um das innige Gemisch von Salmiak und Kalk damit zu überdecken und so zu verhindern, dass unzersetzter Salmiak sich verflüchtigt. Bei Darstellung der Ammoniakflüssigkeit wendet man ein Gemisch aus gleichen Theilen Salmiak und Kalk an und fügt eine dem Ge-

wichte des Salmiaks gleiche Wassermenge zu, wodurch die Wechselzersetzung befördert wird. Ein grösserer Wasserzusatz veranlasst Aufschäumen des Inhalts und hindert die Einhaltung eines gleichmässigen Erhitzens. Die theoretische Ausbeute berechnet sich für 100 Gewichtstheile Salmiak auf 31·8 Procente. Der mit den Operationen verursachte Ausfall beträgt etwa 6 Procente von der theoretischen Ausbeute.

Eigenschaften.

Das Ammoniakgas ist farblos, von eigenthümlichem, durchdringend stechendem Geruch, laugenhaftem Geschmack, alkalischer Reaction, vom specifischen Gewichte 0·589 (Luft = 1). 1 Liter desselben wiegt bei 0^0 und 760 Millimetern Druck 0·762 Gramme. Durch einen Druck von 7 Atmosphären und bei 15^0 lässt es sich zu einer Flüssigkait condensiren, ebenso durch Abkühlung bis auf -40^0; bei -75^0 erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Das Ammoniak wird von Chlorsilber, Chlorcalcium, auch von Sauerstoffsalzen absorbirt und lässt sich aus den erstgenannten Verbindungen durch Erhitzen wieder abscheiden. Das durch Druck verflüssigte Ammoniak wird in der Carré'schen Eismaschine zur Erzeugung niederer Temperaturen vielfach benützt. An der Luft lässt sich das Ammoniakgas nicht entzünden, in einer reinen Sauerstoffatmosphäre aber verbrennt es zu Wasser und Stickstoff mit fahlgelber, grüner Flamme. Chlor zersetzt das Ammoniak unter Lichtentwicklung. In Wasser löst sich das Ammoniak in grosser Menge auf zu einer den Geruch des Gases besitzenden, stark alkalischen Flüssigkeit, die im hohen Grade ätzend wirkt. Vom Eis wird das Gas unter Schmelzung absorbirt. Wasser von 0^0 löst bei gewöhnlichem Drucke 1050 (nach Anderen 1145) Volumen, 1 Gramm Wasser 0·875 Gramme NH_3 auf. Das specifische Gewicht einer solchen Lösung ist bei 0^0 0·875; sie enthält 47 Procent NH_3.

Die Aufnahmsfähigkeit des Wassers für Ammoniak nimmt mit der Zunahme der Temperatur ab, so dass bei 15^0 nur mehr 727 Volume und bei 20^0 654 Volume NH_3 absorbirt werden. Der Vorgang der Absorption ist mit beträchtlicher Wärmeentwicklung und mit bedeutender Ausdehnung des Absorptionswassers verknüpft; weil auch das specifische Gewicht desselben sich stets vermindert, so muss die Gasentbindungsröhre bei der Sättigung des Wassers mit Ammoniak bis auf den Boden des Absorptionsgefässes reichen. Trotz dieser grossen Anziehung zwischen Wasser und Ammoniak ist doch die Tension des letzteren so bedeutend, dass aus der wässerigen Lösung fort und fort Ammoniak abdunstet, durch jede Temperaturserhöhung die Ammoniakentwicklung gesteigert und noch unter dem Siedepunkte des Wassers vollständig bewirkt wird. Ein rascher Luftstrom, durch eine concentrirte Ammoniakflüssigkeit geleitet, bedingt eine so schnelle Verdunstung des Gases, dass die Temperatur bis zum Gefrierpunkte des Quecksilbers sinkt.

Auch Alkohol absorbirt reichlich Ammoniakgas. Man stellt sich derartige Lösungen ex tempore dar, indem man concentrirteres, wässeriges Ammoniak erhitzt und das entweichende Gas in kalt gehaltenen Weingeist leitet. Eine alkoholische Ammoniaklösung von 10procentigem NH_3 zeigt das specifische Gewicht 0·808 bis 0·810, wenn sie mit Weingeist vom specifischen Gewichte 0·830 hergestellt wurde. Sie riecht durchdringender nach NH_3, als der gewöhnliche Salmiakgeist, übt auch stärker reizende Wirkungen aus und stand ehedem als Liquor ammonii caustici spirituosus oder Alkohol ammoniakalis Dzondii in arzneilicher Verwendung.

Berechnung der zur Herstellung des Gehalts erforderlichen Wassermengen.

Die Berechnung der Wassermengen, die erforderlich sind, um eine concentrirtere Ammoniakflüssigkeit auf einen bestimmten Gehalt zu verdünnen, wird in gleicher Weise ausgeführt, wie pag. 243 und a. a. O. ausführlich erörtert wurde.

Die Ausmittlung der relativen Mengen von zwei in ihrem Gehalte und sonach ihren correspondirenden specifischen Gewichten verschiedenen Ammoniakflüssigkeiten, welche durch Zusammenmischen auf einen bestimmten Gehalt, beziehungsweise auf ein gefordertes specifisches Gewicht zu bringen sind, geschieht in folgender Art. Man ermittelt zunächst aus der im Anhange der Pharmacopoe (vgl. Bd. III, pag. 253) befindlichen specifischen Gewichtstabelle den Procentgehalt der beiden Präparate oder

stellt denselben durch besondere titrimetrische Bestimmungen fest, sodann die Differenzen von dem Gehalte der darzustellenden Ammoniakflüssigkeit. Die erhaltenen Reste verhalten sich umgekehrt, wie die zur Vermischung erforderlichen Gewichtsmengen. Hatte man z. B. 8 Gewichtstheile einer Ammoniakflüssigkeit von 21·9-procentigem NH_3 und eine zweite von 5·5procentigem NH_3-Gehalte und soll die herzustellende Ammoniakflüssigkeit 10 Procent enthalten, so ergibt sich, dass die erstere Flüssigkeit (21·9 — 10 = 11·9) um 11·9 Procent NH_3 zu viel, die andere aber (10 — 5·5 = 4·5) um 4·5 Procent NH_3 zu wenig enthält; sonach verhalten sich 11·9 : 4·5, wie $x : 8 = \frac{11{\cdot}9 \times 8}{4{\cdot}5} = 21{\cdot}15$, d. h. es müssen zu den 8 Gewichtstheilen concentrirter Ammoniakflüssigkeit 21·15 Gewichtstheile der verdünnteren gesetzt werden, wobei man 29·15 Gewichtstheile Ammoniak von 10 Procent erhält.

Nach Vorschrift der Pharmacopoe ist der Ammoniakgehalt auf 10 Procent normirt und sollen daher 5 Cubikcentimeter des Präparates, zu 100 Cubikcentimetern verdünnt, eine Flüssigkeit geben, von der 10 Cubikcentimeter 28·2 Cubikcentimeter der alkalimetrischen Lösung zur Neutralisation erfordern. Nach dieser Voraussetzung sind in 5 Cubikcentimetern des Präparates, deren absolutes Gewicht 4·8 ist (denn 5 × 0·96 = 4·8) 0·480 Gramme NH_3, somit in 10 Cubikcentimetern der auf 100 Cubikcentimeter verdünnten Lösung 0·048 Gramme NH_3 enthalten. Da 1·7 Milligramme NH_3 durch 6·3 Milligramme Oxalsäure neutralisirt werden, so erfordern 0·048 NH_3 0·1778 Oxalsäure, welche geradeauf in 28·2 Cubikcentimetern der zehntelnormalen alkalimetrischen Lösung enthalten sind. Quantitative Gehaltsbestimmung.

Die Ausführung der Probe ist einfach. Man geht den umgekehrten Weg, wie er bereits vielfach bei der Prüfung der Säuregehalte angegeben wurde. Man lässt 5 Cubikcentimeter der zu untersuchenden Ammoniakflüssigkeit in ein 100 Cubikcentimeter-Kölbchen, welches bereits mit destillirtem Wasser über die Hälfte gefüllt ist, so einfliessen, dass die ablaufende Ammoniakflüssigkeit direct vom Wasser aufgenommen und so jeder Verlust durch Verdunsten des Ammoniaks vermieden wird, füllt dann unter Umschwenken das Kölbchen bis zur Marke voll, mischt durch Schütteln, pipettirt hierauf 10 Cubikcentimeter der Flüssigkeit in ein Becherglas, färbt sie durch wenige Tropfen Lackmuslösung blau und setzt dann aus der Burette die Zehntelnormal-Oxalsäure so lange zu, bis die alkalische Reaction in die saure umschlägt, die Flüssigkeit also rothviolett gefärbt erscheint.

Die Anzahl der bis zum Eintritt der Endreaction verbrauchten Cubikcentimeter der Zehntelnormal-Oxalsäure (28·2) mit 1·7 multiplicirt, gibt die Menge Ammoniak, welche in den 10 Cubikcentimetern der Probeflüssigkeit, beziehungsweise in 0·5 Cubikcentimetern der auf ihren NH_3-Gehalt geprüften Ammoniakflüssigkeit enthalten ist. Darnach ist unter Bedachtnahme auf das specifische Gewicht die Procentmenge derselben zu berechnen, in unserem Falle also anzusetzen 0·480 (das Gewicht von 0·5 Cubikcentimetern Ammoniak vom specifischen Gewichte 0·960) : 0·0476 = 100 : x = 9·9.

Die Pharmacopoe verlangt (vergl. Bd. III, pag. 21) von der Ammoniakflüssigkeit, dass sie klar und farblos (brenzliche Stoffe ertheilen dem Präparate eine gelbliche Färbung) sei und sich ohne Rückstand (bedingt durch Salzgehalt) verflüchtige; die Verdampfungsprobe ist auf dem Wasserbade vorzunehmen. Schwefelwasserstoff darf aus der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigheit keine Metalle (Zinn, Blei, Zink) durch oxalsaures Ammonium keinen Kalk fällen. In der salpetersauren Lösung darf durch Baryumnitrat keine Schwefelsäure, durch Silbernitrat kein Chlor oder Cyan zur Ausscheidung kommen. Eine besondere Probe ist auf die Anwesenheit von Theerstoffen vorzunehmen. Das aus Gaswasser gewonnene Ammoniak enthält Basen der Pyridin- oder Chinolinreihe beigemengt, die sich namentlich beim Uebersättigen mit Säuren und insbesondere beim Abdampfen mit Salpetersäure an einer schwach rosarothen oder braunrothen Färbung verrathen. Auch durch die Entfärbung der Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), die man vergleichsweise auch an dem Reinheitsproben.

gleichen Volum destillirten Wassers controlirt, lässt sich die Anwesenheit empyreumatischer Substanzen nachweisen. Die specifische Gewichtsbestimmung gibt über den Gehalt des Präparates nur dann einen Aufschluss, wenn die Verdampfungsprobe im Wasserbade die Abwesenheit von bei 100⁰ nicht verflüchtigbaren Verbindungen erwiesen hat. Nur ein kaum je vorkommender Weingeistgehalt könnte in dieser Beziehung täuschen.

Absolut reines Ammoniak. Für analytische Zwecke ist zuweilen absolut reines Ammoniak erforderlich. Das aus gewöhnlichen Materialien dargestellte Ammoniak enthält neben Brenzstoffen auch substituirte Ammoniake, Methylamin, Trimethylamin u. s. w., beigemengt. Stass verwendet daher zur Darstellung von Ammoniak Ammoniumsulfat oder Chlorammonium, das zuvor mit einem Zehntelvolum concentrirter Salpetersäure erhitzt und dann umkrystallisirt wurde. Aus der concentrirteren Ammoniakflüssigkeit des Handels lässt sich nach Zusatz von etwas Kalkmilch durch gelindes Erwärmen reines Ammoniak gewinnen, indem man das Gas zunächst durch eine weitere, mit frisch ausgeglühter Holzkohle beschickte Röhre leitet und dann in reinem, destillirtem Wasser absorbiren lässt.

Reactionen. Die Erkennung des Ammoniaks und dessen Nachweis ist, wenn etwas erhebliche Mengen vorhanden sind, nicht schwierig. Der charakteristische Geruch, die alkalische Reaction, die Nebelbildung, welche bei Annäherung einer flüchtigen Säure, insbesondere der Chlorwasserstoffsäure, auftritt, die Schwärzung eines mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung benetzten Papierstreifens weisen auf dessen Gegenwart. Zum Nachweise kleiner Mengen Ammoniak benützt man Nessler's Reagens (vergl. pag. 404). Ist das Ammoniak nicht in freiem Zustande vorhanden, sondern an Säuren gebunden, so erwärmt man die betreffende Probe mit etwas Kali- oder Natronlauge, wodurch das Ammoniak in Freiheit gesetzt und dann als solches erkannt wird.

Quantitativ wird das freie, sowie das an Säuren gebundene Ammoniak am bequemsten massanalytisch bestimmt. Man destillirt aus einer bestimmten Gewichts- oder Volummenge des Probeobjectes das Ammoniak ab, fängt dasselbe in titrirter Säure auf und titrirt mit Normalalkali den vom Ammoniak nicht gebundenen Antheil der Säure zurück. Gewichtsanalytisch bestimmt man das Ammoniak dadurch, dass man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt, zur Trockene verdunstet, den Trockenrückstand mit kaltem Alkohol wäscht und den erhaltenen Platinsalmiak, $2\,NH_4Cl, PtCl_4$, bei 100⁰ getrocknet, wägt.

Constitution der Ammoniaksalze. Das Ammoniak wurde wegen seines den Alkalien ähnlichen Verhaltens schon frühe als flüchtiges Laugensalz, Alkali volatile, bezeichnet. Ungeachtet dasselbe die ausgesprochenste alkalische Reaction zeigt und beim Zusammentreffen mit Säuren sofort Salze bildet, so zeigt sich doch, dass dasselbe weder, den Alkalimetallen analog, sich mit Chlor und den anderen Halogenen direct vereinigt, noch den in den Hydroxysäuren enthaltenen Hydroxylwasserstoff ersetzt und an dessen Stelle tritt, dass es vielmehr beim Zusammentreffen mit den Halogenen eine theilweise Zersetzung erleidet, wobei einerseits eine Stickstoffverbindung mit dem Halogen, andererseits der Atomencomplex NH_4 entsteht, der 1 Halogenatom bindet; $4\,NH_3 + 6\,Cl = 3\,NH_4Cl + NCl_3$. Beim Zusammentreffen mit Sauerstoffsäuren findet einfache Bindung des Ammoniakmolecüls ohne Austritt von Wasserstoff oder Wasser statt. Es ist also in den sogenannten Ammoniaksalzen die einwerthige Atomgruppe NH_4 vorhanden, welche ganz dieselbe Rolle spielt, wie das Kalium und die anderen einwerthigen Metalle und welche bei der Zerlegung der Ammoniumverbindungen durch Metallhydroxyde in Wasser und Ammoniak zerfällt, $NH_4ONO_2 + KOH = NH_3 + H_2O + KONO_2$ und $NH_4Cl + KOH = NH_3 + H_2O + KCl$. Säureanhydride und trockenes Ammoniakgas bilden keine Salze, sondern Amide oder Amidsäuren u. s. w., je nachdem die Säure ein- oder mehrbasisch ist.

Ammonium aceticum. Essigsaures Ammoniak. CH_3COONH_4. Moleculargewicht 77. **Liquor ammonii acetici. Spiritus ophthalmicus Mindereri.**

Das Ammoniumacetat lässt sich durch Eindampfen einer mit Ammoniak gesättigten essigsauren Lösung in trockenem Zustande nicht gewinnen, weil es hiebei Ammoniak verliert und in saure Salze von verschiedener Zusammensetzung verwandelt wird, wohl aber kann man es als krystallinische Masse durch Einleiten von Ammoniak in Essigsäurehydrat oder durch Neutralisation des letzteren mit Ammoniumcarbonat erhalten.

Zu arzneilichen Zwecken stellt man eine wässerige Lösung dieser Verbindung her. Nach Vorschrift der Pharmacopoe sollen 100 Gramme verdünnte Essigsäure mit kohlensaurem Ammonium neutralisirt, die gewonnene Flüssigkeit zum specifischen Gewichte 1·03 verdünnt werden. Beim Neutralisiren der Essigsäure mit Ammoniumcarbonat findet Temperaturserniedrigung statt, wodurch die Absorption der Kohlensäure von der Lösungsflüssigkeit begünstigt wird. Die Vornahme der specifischen Gewichtsbestimmung in einer kohlensäurehältigen Lösung kann nur fehlerhafte Resultate geben; sie darf erst dann geschehen, wenn die Flüssigkeit durch längeres Stehen und Erwärmen von der Kohlensäure befreit wurde. Dabei dunstet jedoch Ammoniak ab, die Flüssigkeit nimmt saure Reaction an, die durch nachträgliches Neutralisiren zu beseitigen ist. Da die officinelle Ammoniakflüssigkeit 10 Procente NH_3 enthält, so reichen zum Sättigen der 100 Gramme verdünnter Essigsäure 57·8 Gramme Ammoniakflüssigkeit aus und werden sonach rund 157·8 Gramme essigsaure Ammoniumlösung erhalten, in welchen 26·08 Gramme Ammoniumacetat enthalten sind. Da jedoch die Pharmacopoe das specifische Gewicht des Präparates auf 1·03 normirt, diesem aber rund 15 Procente Acetat entsprechen, so sind, um die 157·8 Gramme der Lösung auf diesen Procentgehalt zu bringen, dieselben mit 16·7 Grammen Wasser auf 174·5 Gramme zu verdünnen. Demnach würde die Darstellung des Präparates einfacher durch Neutralisation mit Ammoniak, statt mit Ammoniumcarbonat zu bewirken sein, ein Vorgang, den auch die deutsche und ungarische Pharmacopoe vorschreiben. **Darstellung.**

Das Präparat unterliegt leicht der Schimmelbildung. Es ist daher räthlich, dass dasselbe entweder vor Richtigstellung des specifischen Gewichtes oder dass die Essigsäure behufs Zerstörung der Pilzkeime aufgekocht und das fertig gestellte Präparat unter Baumwolleverschluss gehalten werde. **Verhalten.**

Das frisch bereitete Präparat stellt eine klare, farblose, neutrale, nach längerer Aufbewahrung sauer reagirende Flüssigkeit dar. Letztere Eigenschaft ist umsoweniger zu beanstanden, als dasselbe häufig mit Fruchtsäften verschrieben wird, deren Farbe bei Gegenwart von freiem Ammoniak leidet.

Das essigsaure Ammonium befördert die Löslichkeit mancher in Wasser schwer löslichen Salze, so des schwefelsauren Kalks, des phosphorsauren und schwefelsauren Bleies etc. Das krystallisirte Ammoniumacetat verliert, bis 89° erhitzt, Ammoniak und verwandelt sich, darüber erhitzt, in saures Acetat. Bei raschem Erhitzen über 160° gibt es Wasser ab und bildet Acetamid, CH_3CONH_2; durch Wasser entziehende Substanzen geht es in Acetonitril, CH_3CN, über.

Die Identität des Präparates ergibt sich einerseits durch das Freiwerden von Ammoniak beim Erwärmen, insbesondere nach Zusatz von freiem Alkali, anderseits durch die rothe Färbung, welche Eisenchloridlösung erzeugt, aber nach Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet. Die Reinheit des Präparates ergibt sich collectiv durch die vollständige Flüchtigkeit und durch das Fehlen eines empyreumatischen Geruchs. Speciell darf durch Schwefelwasserstoff, durch Baryumnitrat und in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung durch Silbernitrat keine Trübung erzeugt werden. Kaliumpermanganatlösung, in einigen Tropfen der essigsauren Ammoniumlösung zugesetzt, darf nicht sofort entfärbt werden.

Ammonium bromatum. Bromammonium. NH_4Br. Moleculargewicht 98.

Das Bromammonium ist erst seit letzterer Zeit Gegenstand arzneilicher Anwendung. Man stellt es durch Neutralisation der Bromwasserstoffsäure (vergl. pag. 376) mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat dar. Es bildet sich auch beim Eintragen von Brom in Ammoniakflüssigkeit nebst etwas unterbromigsaurem Salze, welches durch Erwärmen mit Schwefelwasserstoffwasser, das man im geringen Ueberschusse zusetzt, in Bromammonium überführt werden muss. Ist durch Erwärmen der überschüssig zugesetzte Schwefelwasserstoff entfernt, so filtrirt man die Flüssigkeit vom abgeschiedenen Schwefel ab, setzt etwas Ammoniak zu und verdampft dann unter beständigem Umrühren zur Trockene.

Eigenschaften. Das Bromammonium bildet farblose, säulenförmige Krystalle oder ein weisses, krystallinisches Pulver, das sich an der Luft gelblich färbt und saure Reaction annimmt. Diese gelbe Färbung lässt sich wohl durch Ammoniak beseitigen, damit ist aber die Eignung zu arzneilichen Zwecken, welche die Anwesenheit von Sauerstoffverbindungen des Broms unstatthaft machen, nicht hergestellt. Tadelfrei ist gelblich gewordenes Bromammonium nur durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser in der Art herzustellen, wie oben bei der Bereitung angegeben wurde.

Im normalen Zustande ist das Salz farb- und geruchlos, von stechend salzigem Geschmack, neutraler Reaction und vollkommen trocken. Es zieht aus der Luft leicht Feuchtigkeit an, löst sich bei 15^0 in 1·5 Theilen, in der Siedehitze in 0·7 Theilen Wasser; in Alkohol ist es schwer löslich. In der Hitze ist es ohne Schmelzung und Zersetzung vollkommen flüchtig. Dessen Lösung gibt nach Zusatz einiger Tropfen Chlorwasser an Chloroform beim Schütteln Brom ab und färbt es dadurch braungelb. Mit Alkali erwärmt, entwickelt es Ammoniak. Das trockene Salz darf mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, nicht Brom — in Folge Anwesenheit von Bromsäure oder unterbromiger Säure — abscheiden und dadurch gelb gefärbt werden. 1 Theil Brom-Ammonium, in 10 Theilen Wasser gelöst, darf auf Zusatz von Eisenchlorid nicht Jod abscheiden und in Folge dessen Chloroform violett oder Stärkekleister blau färben.

Prüfung. Die Pharmacopoe schreibt eine Prüfung mit zehntelnormaler Silberlösung vor (vergl. Bd. III, pag. 23), nach welcher ein Gehalt an Bromammonium von 97·5 Procent gefordert und eine Maximal- und Minimalmenge von Silberlösung, die bei der Probe nicht überschritten werden darf, vorgezeichnet wird. Das zur Prüfung verwendete Bromammonium muss in trockenem Zustande verwendet werden. Durch die Minimalgrenze ist der Gehalt an Bromammonium auf 98 Procent fixirt; demnach dürfen nur 2 Procente anderer Salze enthalten sein. Die Maximalgrenze dagegen gestattet eine Beimengung von 2·5 Procent Chlorammonium. Eine Beimengung von fixen Alkalichloriden ist dadurch ausgeschlossen, dass das Präparat beim Erhitzen völlig flüchtig sein soll.

Die Ausführung der Probe ist derart vorzunehmen, dass von dem bei 100^0 bis zum constanten Gewichte getrockneten Salze 0·2 Gramme, genau in einem Becherglase abgewogen, in destillirtem Wasser (10 Cubikcentimeter) gelöst, mit wenig Tropfen einer neutralen Kaliumchromatlösung vermischt und dann mit zehntelnormaler Silberlösung so lange aus einer Burette versetzt werden, bis die beim Einfallen der Silberlösung auftretende rothe Färbung beim Umrühren nicht mehr verschwindet. Selbstverständlich hat bei dem Moment, wo man der von der Pharmacopoe fixirten Grenze sich nähert, das Zusetzen der Silberlösung tropfenweise zu geschehen, und ist die Wirkung jedes Tropfens beim Umrühren gut zu beachten. Der Tropfen, durch welchen die Endreaction angezeigt wird, ist, da er ja zur Fällung der Chromsäure und nicht mehr der Halogene dient, von der verbrauchten Menge in Abzug zu bringen. Man beachte daher die Tropfenzahl eines Cubikcentimeters, beziehungsweise eines Zehntelcubikcentimeters der Titreflüssigkeiten.

Ammonium carbonicum. Kohlensaures Ammonium. $NH_4OCOOH + NH_4OCONH_2$. Carbonas Ammoniae. Alcali volatile siccum. Ammoniumcarbonat.

Das kohlensaure Ammonium des Handels und der Officinen kommt neuerer Zeit von verschiedener Beschaffenheit und Zusammensetzung vor, und um ein möglichst gleichartiges Präparat der arzneilichen Verwendung zu sichern, sollte ausdrücklich die Forderung gestellt werden, dass nur das auf dem Wege der Sublimation gewonnene Präparat, welches sich durch seine faserig krystallinische Structur kennzeichnet, vorräthig gehalten werden sollte. Allerdings ist die von den meisten Pharmacopoeen gegebene Charakteristik eine derartige, dass sie nur auf das sublimirte Präparat passt, und die Bestimmung der österreichischen Pharmacopoe, wornach das zu Pulver zerfallene Präparat zurückzuweisen sei, schliesst das neuester Zeit in Handel gebrachte saure kohlensaure Salz geradezu aus.

In früherer Zeit hat man das kohlensaure Ammonium im unreinen Zustande aus den Producten der trockenen Destillation stickstoffhältiger organischer Substanzen gewonnen. Das durch brenzliche Oele imprägnirte, in den Vorlagen abgeschiedene Salz — Sal volatile cornu cervi, Ammonium carbonicum pyrooleosum — Hirschhornsalz, suchte man durch wiederholte Sublimation mit Kohle von seinen Beimengungen zu befreien. Gewinnungsweisen.

Derzeit gewinnt man das Präparat aus den Gaswässern, welche über Calciumcarbonat destillirt werden, indem man in das concentrirte Destillat Kohlensäure einleitet, wobei sich saures Ammoniumcarbonat als krystallinisches Pulver abscheidet (NH_4HCO_3), das man entweder in dieser Form in den Handel setzt oder zuvor der Sublimation unterwirft, wobei es die Zusammensetzung des sublimirten Präparates annimmt.

Häufig stellt man das Salz durch Sublimation eines Gemisches von Salmiak oder schwefelsaurem Ammonium mit gepulvertem, kohlensaurem Kalk unter Zusatz von etwas Kohle in eisernen Retorten dar, die mit bleiernen Vorlagen versehen sind. Das Sublimat wird unter Zusatz von etwas Wasser umsublimirt; so erhält man eine weisse, durchscheinende, faserig krystallinische Masse, die stark ammoniakalisch riecht und aus einer Verbindung von saurem kohlensaurem Ammonium und carbaminsaurem Ammonium (Ammoniumcarbonat) besteht. Behandelt man dieselbe mit starkem Weingeist, so erhält man das Carbonat in Lösung, das saure Ammoniumcarbonat im Rückstand. Beim Liegen an der Luft und auch beim längeren Aufbewahren in Gefässen bemerkt man eine Zersetzung; das Carbonat verflüchtigt sich und setzt sich mitunter an den oberen Wänden des Gefässes ab, während eine pulverige Masse, aus saurem kohlensaurem Ammonium bestehend, zurückbleibt. Verhalten.

In Folge dieser leichten Zersetzbarkeit des käuflichen Präparates, die sich auch an dem verschieden dicken, pulverigen Ueberzug auf den festen Stücken bemerkbar macht, besitzt die Waare keine constante Zusammensetzung.

Bringt man das sublimirte, kohlensaure Ammonium mit weniger Wasser in Berührung, als zu dessen vollständigen Lösung nöthig ist, so bleibt das saure Ammoniumsalz ungelöst, während das carbaminsaure Ammonium in Lösung geht, sich aber alsbald unter Bindung von 1 Molecül Wasser in neutrales Carbonat verwandelt, $NH_4OCONH_2 + H_2O$ geben $(NH_4)_2CO_3$. 4 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen das Salz vollständig auf, bei 65° reichen $1^1/_2$ Theile zur Lösung hin. Wird die wässerige Lösung abgedampft, so beginnt sie bei 49° Kohlensäure zu entwickeln; bei 85° entweicht auch Ammoniak und nach längerem Kochen findet sich kein Salz mehr in der Flüssigkeit. Das alte Hirschhornsalz lässt sich als eine Verbindung des auf dem Wege der Sublimation dargestellten Salzes mit 1 Molecül saurem Ammoniumcarbonat betrachten.

Das carbaminsaure Ammonium lässt sich durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas und Kohlensäure in absolutem Alkohol rein darstellen; es dissociirt sich schon bei Temperaturen zwischen 50—60° in seine Componenten, die sich aber

beim Abkühlen wieder vereinigen. Mit Wasser setzt es sich in Ammoniumcarbonat um; im zugeschmolzenen Rohr auf 135° erhitzt, bildet es Wasser und Harnstoff, $NH_4OCONH_2 = H_2O$ und NH_2CONH_2.

Das normale (neutrale) Ammoniumcarbonat lässt sich am einfachsten aus dem käuflichen kohlensauren Salze darstellen, indem man dasselbe 2 Stunden lang bei 12° mit starker Ammoniakflüssigkeit befeuchtet und dann das erhaltene Pulver zwischen Papier stark auspresst. Aus der bei 30° dargestellten Lösung erhält man durchsichtige Tafeln oder Prismen, die stark ammoniakalisch riechen, an der Luft feucht und undurchsichtig werden, Ammoniak verlieren, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

Das saure Ammoniumcarbonat (hydrokohlensaures Ammonium). Dieses Salz findet sich zuweilen in den Reinigungsgefässen der Gasfabriken als krystallinische Ausscheidung, ist überhaupt das beständigste der Ammoniumcarbonate, aus welchen es beim Liegen an der Luft, sowie beim Behandeln ihrer Lösungen mit Kohlensäure hervorgeht. Es kann in grossen rhombischen Krystallen erhalten werden, die nicht nach Ammoniak riechen, bei gewöhnlicher Temperatur kaum veränderlich sind, bei 60° aber in Wasser, Ammoniak und Kohlensäure zerfallen, bei 15° in 8 Theilen Wassers, nicht in Weingeist löslich sind. Die wässerige Lösung verliert an der Luft und beim Erwärmen Kohlensäure; die concentrirte, warm gesättigte Lösung krystallisirt in verschlossenen Flaschen beim Erkalten unverändert. Es bildet mit dem normalen Ammoniumcarbonat im Verhältnisse von 2 zu 1 Molecüle eine Doppelverbindung, bestehend aus $2\,(NH_4HCO_3) + (NH_4)_2CO_3 + H_2O$ in rhombischen Tafeln oder Prismen, die ammoniakalisch riechen, 5 Theile Wasser zur Lösung erfordern und durch mehr Wasser in Bicarbonat verwandelt werden.

Prüfung. Die Identität des Präparates wird durch den ammoniakalen Geruch, die Flüchtigkeit und durch die stürmische Gasentwicklung auf Zusatz einer Säure leicht erwiesen. Der Reinheitsgrad wird nach dem Verhalten zur Silberlösung bemessen. Die wässerige Lösung darf durch Silbernitrat nicht gebräunt werden, in Folge Anwesenheit von unterschwefligsaurem Salz und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Trübung, sondern nur eine schwache Opalescenz durch Halogenverbindungen — Spuren von Chlor sind meist vorhanden — erzeugen. Durch Schwefelwasserstoffwasser darf keine Veränderung eintreten (es ist insbesondere die Verunreinigung mit Blei in Bedacht zu ziehen), ebensowenig durch Baryumnitrat oder durch oxalsaures Ammonium in der essigsauren Probe eine Reaction auf Schwefelsäure oder Kalk erzeugt werden. Die Prüfung auf empyreumatische Stoffe, die in derselben Weise wie beim Ammoniak vorzunehmen ist, muss gleichfalls negativ ausfallen; vergl. Bd. III, pag. 24.

Nebst dem reinen Präparate wurde längere Zeit auch das unreine, aus fettfreieren Thierstoffen, insbesondere aus Geweihen dargestellte kohlensaure Ammoniak in den Apotheken vorräthig gehalten, und auch gegenwärtig ist noch in der Volksmedicin der Hirschhorngeist, der wässerige, ammoniakhältige Antheil des Destillates, das Hirschhornsalz, das krystallinisch ausgeschiedene Carbonat, und das Hirschhornöl, Oleum animale Dippelii aethereum, ein geschätztes Heilmittel. Im Hirschhorngeiste finden sich neben Ammoniakverbindungen geringe Mengen der Ammoniakbasen, Methylamin, Propylamin etc. Das Thieröl enthält neben anderen empyreumatischen Stoffen die substituirten Ammoniakbasen der Chinolin- und Pyridinreihe nebst Pyrolbasen.

Ammonium chloratum. Chlorammonium. NH_4Cl. Moleculargewicht 53·4. Sal ammoniacum. Salmiak.

Nach Vorschrift der Pharmacopoe ist der aus wässeriger Lösung krystallisirte Salmiak vorräthig zu halten. Eine grössere Gewähr für die Reinheit des Präparates ist damit nicht erreicht. Von den geringen Spuren Eisen, die der sublimirte Salmiak enthält und auch nach dem Texte der Pharmacopoe nicht beanstandet werden, ab-

gesehen, würde der sublimirte Salmiak mehr Sicherheit in Bezug der Verunreinigungen bieten. Die deutsche Pharmacopoe lässt beide Sorten zu.

In ältester Zeit hatte man den Salmiak durch Sublimation des Russes, welcher sich beim Verbrennen des Kameelmistes absetzt, erhalten. Jetzt wird derselbe aus den Nebenproducten gewonnen, die bei Bereitung der Knochenkohle und Blutlaugensalzfabrication abfallen, oder aus den Theer- und Gaswässern, welche neben kohlensaurem Ammonium auch Schwefelcyan-, Cyan- und Schwefelammonium enthalten. Gewinnungsweisen.

Das in der sogenannten Laming'schen Masse (Kalk und Eisensulfat), womit das Leuchtgas gereinigt wird, zurückgehaltene Ammoniak wird durch Auslaugen derselben als Ammoniumsulfat verwerthet. Die Gaswässer werden entweder direct mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft, oder man treibt zuvor unter Zusatz von Kalkmilch durch Wasserdampf das Ammoniak aus, reinigt es mit Kaliumpermanganat von empyreumatischen Stoffen und fängt es in bleiernen Condensationskästen, in welche man fortwährend Salzsäure zugibt, auf. Der hiebei auskrystallisirte Salmiak wird ausgeschöpft und nach dem Abtrocknen entweder durch Umkrystallisiren oder durch Sublimation gereinigt. Behufs Entfernung des dem Rohsalze beigemengten Eisens wird im ersteren Falle der Salmiaklösung Ammoniak zugesetzt. Der heiss gesättigten Lösung fügt man so viel gereinigten Salmiak zu, dass ein dicker Brei entsteht, der in zuckerhutförmige Abtropfgefässe eingedrückt und dann mit wenig Wasser oder reiner Salmiaklösung gewaschen wird. So gewonnen, kommt der Salmiak nach Art des Zuckers in Broten in den Handel.

Die Sublimation des Salmiaks geschieht in gusseisernen oder aus Thon hergestellten Apparaten. Man versetzt den zur Sublimation bestimmten Salmiak vor dem Auskrystallisiren mit einer entsprechenden Menge von phosphorsaurem Ammonium oder in etwas Salzsäure gelöstem Calcium behufs Bindung des Eisens und unterwirft den gebildeten Krystallbrei einer scharfen Austrocknung, bevor er in die Sublimationsapparate eingetragen wird.

Eigenschaften.

Auf dem Wege der Sublimation dargestellt, bildet der Salmiak concav-convexe Kuchen von faserig krystallinischem Gefüge, in welchen zuweilen wohl ausgebildete Octaëder oder Würfel eingebettet sind. Aus Lösungen krystallisirt, erscheint er gleichfalls in federfahnenartigen Formen, die aus aneinandergereihten Octaëdern bestehen. Die Krystalle sind zähe und lassen sich schwer pulvern, weshalb man es vorzieht, den Salmiak durch gestörte Krystallisation in Form von Krystallmehl herzustellen. Der Salmiak löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in nahezu 3 Theilen, bei 100° in etwas mehr als 1 Theile Wasser; in Alkohol ist er umsoweniger löslich, je wasserärmer der Alkohol ist. Die wässerige Lösung reagirt neutral oder schwach sauer, beim Kochen tritt theilweise Dissociation ein, wobei Ammoniak, beim Einkochen der Lösung auch Salzsäure entweicht. Diese Zersetzung beträgt bei Salmiak etwa 1 Procent. Ammoniaksalze mit weniger flüchtigen Säuren geben mehr Ammoniak ab. Die neutralen Salze mehrbasischer Säuren werden dabei in saure Salze verwandelt.

Eine Dissociation des Salzes tritt auch beim Erhitzen auf. Der Salmiak sublimirt, ohne vorher zu schmelzen, und zerfällt theilweise in Ammoniak und Chlorwasserstoff, die sich jedoch bei Abnahme der Temperatur sofort wieder vereinigen. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit und Luft wirkt der Salmiak auch auf Metalle ein, indem er unter Freiwerden von Ammoniak Chlormetalle oder Oxychloride bildet. Es dürfen daher zum Umkrystallisiren und auch zum Pulvern von Salmiak keine Metallgeräthe verwendet werden. Nur scharf getrockneter Salmiak lässt sich, ohne an der Luft wieder feucht zu werden, als trockenes Pulver aufbewahren.

Prüfung auf Reinheit.

Die Prüfung auf die vorschriftsmässige Beschaffenheit (vergl. Bd. III, pag. 24) hat sich nach Vorschrift der Pharmacopoe auf die Anwesenheit von durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällbaren Metallen, auf Schwefelsäure, aber auch auf Baryumverbindungen, auf Schwefelcyan und auf durch Salpetersäure

beim Eindampfen nachweisbare Theerbasen, welche sich durch braune oder rothe Färbung verrathen, zu erstrecken. Ist neben Schwefelcyanammonium auch Eisen vorhanden, so färbt sich, wenn das Eisen als Ferriverbindung vorhanden ist, das Salz gelblich, bei erheblicheren Mengen roth, und auch die Lösung zeigt, insbesondere auf Zusatz von Salzsäure, eine solche Färbung. Bei Abwesenheit von Eisen im Präparate wird diese Färbung auf Zusatz von Eisenchloridlösung hervorgerufen. Bei Gegenwart von Ammoniak oder Alkalien verschwindet die Färbung, wird aber durch Ansäuern wieder hervorgebracht. Zu ergänzen sind die von der Pharmacopoe vorgeschriebenen Proben noch durch die Prüfung des Präparates auf Cyanammonium. Wird eine grössere Probe der wässerigen Salmiaklösung mit eisenoxydhältiger Eisenvitriollösung vermischt und dann mit Natronlauge alkalisch gemacht, erwärmt und das ausgeschiedene Eisenoxyduloxyd in Salzsäure gelöst, so tritt eine blaugrüne Färbung, bei mehr Cyan sofort eine blaue Fällung — Berlinerblau — ein, wenn überhaupt das Präparat Cyanverbindungen enthalten sollte. Auf feuerbeständige Verunreinigungen wird collectiv geprüft durch vorsichtiges Erhitzen einer Probe in einer Eprouvette, wobei kein Rückstand bleiben darf.

Officinelle Ammoniaksalze.

Von den Ammoniumsalzen finden sich noch nachstehende in arzneilicher Verwendung:

Das Ammonium benzoicum, in trockener Form und in Lösung aus Benzoësäure durch Neutralisation mit Ammoniak dargestellt. Weisse, nach Benzoë riechende Krystallblättchen von salzig bitterem, hintennach etwas scharfem Geschmack, in Wasser und Alkohol löslich, neutral reagirend.

Das Ammonium citricum, durch Neutralisation der Säure erhalten, bildet rhombische, zerfliessliche Säulen von saurem, dann bitterlich kühlendem Geschmack, verliert beim Erhitzen über 100° Ammoniak.

Das Ammonium jodatum ist sehr unbeständig, hygroskopisch, krystallisirt in Würfeln bei Luftabschluss, sublimirbar, in Wasser sehr leicht, auch in Alkohol löslich.

Das Ammonium phosphoricum $(NH_4)_2HPO_4$, durch Uebersättigen mit Ammoniak, das von Zeit zu Zeit während des Verdunstens zur Krystallisation zuzusetzen ist, darzustellen. Verliert schon beim Trocknen Ammoniak, ist in 4 Theilen kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich.

Das Ammonium salicylicum, reagirt schwach sauer, die nadelförmigen Krystalle sind in Wasser sehr leicht, schwerer in Alkohol löslich. Das röthlich oder grau gefärbte Salz ist verunreinigt oder zersetzt.

Ammonium sulfoichthyolicum, Ichthyol, ist eine rothbraune, syrupdicke, ölige Flüssigkeit von brenzlich bituminösem Geruch und Geschmack, in Wasser zu einer klaren, rothbraunen Flüssigkeit löslich, von schwach saurer Reaction, auch in einer Mischung von gleichen Volumen Alkohol und Aether klar löslich, verliert beim Eintrocknen im Wasserbade 45 Procent seines Gewichtes.

Ammonium succinicum ist in Lösung zu halten, bestehend aus 1 Theile Bernsteinsäure, 8 Theilen Wasser und 1 Theile Ammonium carbonicum pyrooleosum.

Ammonium valerianicum, durch Sättigung der Valeriansäure mit Ammoniakgas darzustellen. Krystallisirt in weissen Prismen, reagirt neutral, riecht jedoch nach Valeriansäure und Ammoniak, ist sehr hygroskopisch, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether.

Argentum nitricum. Salpetersaures Silber. Moleculargewicht 170.
Argentum nitricum crystallisatum, fusum, cum Kalio nitrico.

Nach Vorschrift der Pharmacopoe ist das salpetersaure Silber im krystallisirten Zustande, dann in Stängelchen gegossen, und zwar ohne und mit Zusatz von Kaliumnitrat, in den Apotheken zu halten.

Zur Darstellung des Silbersalpeters übergiesst man, je nachdem man grössere oder kleinere Mengen bereiten will, einen Theil reinen Silbers in einer Porzellanschale oder in einem Becherglase nach und nach mit ungefähr der vierfachen Menge verdünnter Salpetersäure. Das Gefäss wird mit der convexen Fläche eines entsprechend grossen Uhrglases bedeckt, um das Verspritzen von Flüssigkeit in Folge des stärkeren Schäumens und auch das Einfallen von Staub zu verhindern. Die Reaction erfolgt zwischen Metall und Säure schon in der Kälte. Ist das Silber nicht in feiner Vertheilung, wie man es bei der Reduction von reinem Chlorsilber durch Kochen mit Natronlauge und Zucker erhält, sondern in gröberen Körnern, wie es aus den Münzstätten bezogen wird, so geht die Einwirkung ohne starkes Schäumen vor sich; bei feiner Vertheilung des Silbers wird es nöthig, die Salpetersäure in kleinen Portionen einzutragen und die Reaction durch Zusatz von Wasser abzuschwächen. Uebersteigt die Reactionswärme nicht 50°, so ist die Gasentwicklung beschränkt, indem die freigewordene salpetrige und Untersalpetersäure in der Lösung zurückgehalten werden, die dadurch eine grüne oder blaue Färbung annimmt. Ist noch ungelöstes Silber in solcher Lösung vorhanden, so genügt ein geringer Wasserzusatz, um die stockende Einwirkung zu fördern; erst wenn dieser sich ungenügend zeigt, setzt man Säure zu und erwärmt gelinde. Die erhaltene Lösung ist nicht klar; sie muss filtrirt werden. Das Eindampfen des Filtrats darf nicht auf offenem Feuer, sondern muss im Wasserbade geschehen. Die angemessen eingedampfte Flüssigkeit liefert beim Erkalten Krystalle, die man durch Abtropfen und möglichst wenig Wasser von der Mutterlauge befreit und an einem staubfreien Orte trocknet. Die Mutterlauge und Waschwässer dampft man zur Trockene ab, der Rückstand wird zur Darstellung des Höllensteins verwendet. Um die Krystalle von anhaftender Säure zu befreien, werden sie bei gelinder Hitze (200°) geschmolzen und aus warmem Wasser umkrystallisirt. Bei allen diesen Operationen ist sorgfältig Staub und directes Sonnenlicht fern zu halten. Darstellung.

1 Theil reines Silber liefert 1·57 Theile Nitrat.

Das Silbernitrat krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, licht- und luftbeständigen rhombischen Prismen oder Tafeln, die bei vorsichtiger Darstellung neutral reagiren, in Berührung mit organischen Stoffen sich in Folge Reduction schwärzen, so dass sie, in Papier gewickelt, nach und nach ohne Verlust ihrer Form in metallisches Silber verwandelt werden. Zur Lösung bedarf es bei 15° sein halbes Gewicht Wasser, von Weingeist in der Kälte 26, in der Siedhitze 5 Theile; in concentrirter Salpetersäure ist das Silbernitrat wenig löslich, so dass aus wässeriger concentrirterer Lösung durch Salpetersäure es als krystallinisches Pulver gefällt wird. Von diesem Verhalten macht man Gebrauch, um aus mit Kupfer verunreinigtem Silber reines Nitrat zu erhalten. Wird mit organischen Substanzen verunreinigtes, destillirtes Wasser zur Lösung des Silbernitrats verwendet, so wird die Lösung im Lichte violett gefärbt und setzt schwarze Flocken von reducirtem Silber ab. Die Wasserstoffverbindungen des Arsens, Antimons, Phosphors zersetzen die wässerige Lösung des Silbernitrats; dasselbe bewirken Kohlenwasserstoffe, und bei längerem Durchleiten selbst reines Wasserstoffgas. Eigenschaften.

Das getrocknete Silbernitrat schmilzt, im Glasrohre erhitzt, schon bei 198° zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Erhält man dasselbe längere Zeit auch ohne Temperaturssteigerung im Flusse, so erleidet es theilweise Zersetzung in Silberoxyd und salpetrigsaures Silber; die aus solch' geschmolzenem Nitrat bereitete wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch.

Zum Zwecke der arzneilichen Verwendung wird der Silbersalpeter in Stängelchenform gegossen. Man schmilzt die Krystalle in Platin- oder in reinen Porzellanschälchen und giesst die Schmelze in die zuvor gut angewärmten, sorgfältig gereinigten Formen aus. Das Beölen oder Bestäuben der Form ist überflüssig, dagegen ist das gute Anwärmen derselben nicht blos deshalb nöthig, um zu verhindern, dass die Masse nicht zu rasch erstarrt und so die Form nicht völlig ausfüllt, sondern auch Argentum nitricum fusum und cum Kalio nitrico.

deshalb, weil die Stängelchen beim langsamen Erkalten eine grössere Festigkeit gewinnen. Zu starkes Erhitzen des Silbernitrates ist aus gleichem Grunde zu vermeiden. Die Stängelchen sind gelblich weiss; enthalten sie Silbernitrit, so werden sie alsbald geschwärzt. Um denselben grössere Festigkeit zu geben, setzt man dem Silbersalpeter Kaliumnitrat zu. Ein Zusatz von wenigen Procenten würde dem Zwecke genügen. Die Pharmacopoeen schreiben vor, ein Gemisch aus 1 Theile Silbernitrat und 2 Theilen Kaliumnitrat zusammenzuschmelzen. Solcher Art hergestellte Stängelchen sind schon nach ihrem äusseren Ansehen vom geschmolzenen Silbernitrat unterschieden; sie sind hart, schwer zerbrechlich, auf den Bruchflächen fehlt die strahlig krystallinische Textur. Meist enthalten sie salpetrigsaures Kalium, je nachdem sie längere Zeit geschmolzen wurden. Nach obigem Verhältnisse sollen 100 Theile 33·33 $AgNO_3$ = 28·0 $AgCl$ enthalten.

Nach Vorschrift der Pharmacopoe (vergl. Bd. III, pag. 25) soll das krystallisirte Silbernitrat neutral reagiren; meist zeigt das käufliche Präparat saure Reaction, weil die Krystallisation aus salpetersaurer Lösung viel leichter erfolgt.

Prüfung. Die Prüfung auf Blei soll in der zehnfach verdünnten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (4 Volumen) in der Siedhitze vorgenommen werden; Kochen ist nöthig, weil bei der grössern Menge Schwefelsäure schwer lösliches Silbersulfat gebildet wird, das nur in der Siedhitze gelöst bleibt. Beim Auflösen des Silbernitrats in Ammoniak würde vorhandenes Bleinitrat ebenso wie Wismuthnitrat, das auch im Silber vorkommt, ungelöst bleiben; zugleich auch eine gleichzeitige Verunreinigung mit Kupfer an der blauen Färbung der Lösung angedeutet werden. Eine weitere Prüfung der wässerigen Lösung ist auf Schwefelsäure vorzunehmen; Silbersulfat kommt spurenweise in dem Präparate fast stets vor und ist in der Handelswaare oft bis 3 Procent und darüber enthalten; es darf durch Baryumnitrat nur eine leichte Opalescenz, aber keine sofortige Trübung erzeugt werden. Eine Collectivprobe schreibt die Pharmacopoe in der Richtung vor, dass nach Ausfällung des Silbers mittelst Chlorwasserstoffsäure die von der Probe abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdampfen zur Trockene keinen Rückstand lassen darf, womit fremde Salze, insbesondere salpetersaures Kalium, nachgewiesen werden können; ein Theil des Filtrats ist speciell nach dem Neutralisiren mit Ammoniak, mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium auf Metalle zu prüfen. Auf salpetrige Säure wäre schon wegen der leichteren Zersetzbarkeit der wässerigen Lösung, insbesondere im Höllenstein, zu achten. Beim Auflösen des Silbernitrats in concentrirtem Weingeiste bleibt dasselbe neben anderen verunreinigenden Salzen zurück und lässt sich sodann, in Wasser gelöst, auf Zusatz von jodkaliumhältigem Stärkekleister und Zusatz von wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure nachweisen.

Den Silbergehalt im Lapis infernalis mitigatus lässt die Pharmacopoe mittelst Chlornatrium bestimmen. Es sollen 0·110 Gramme Chlornatrium, in Wasser gelöst, mit 1 Gramm des salpeterhältigen Silbernitrats sich derart umsetzen, dass in der nach dem Kochen der Mischung abfiltrirten Flüssigkeit durch salpetersaure Silberlösung keine weitere Fällung von Chlorsilber bewirkt wird. Aus dieser Forderung ist der Schluss zu ziehen, dass ein Gehalt an Silbernitrat in der abfiltrirten Probe nicht zu bemängeln ist; es wird auch nicht gefordert, dass durch Zusetzen von mehr als der vorgeschriebenen Menge Chlornatriums keine weitere Fällung eintreten dürfe. 0·110 Gramme $NaCl$ fällen 0·3202 Gramme $AgNO_3$, d. h. 32 Procente Silbernitrat. In dem vorschriftsmässig hergestellten Präparate sollten 33·33 Procente enthalten sein, somit gestattet die Pharmacopoe einen Ausfall von 1·3 Procent an Silbergehalt des Präparates. Jedenfalls ist, damit die Ausfällung des Chlorsilbers in abfiltrirbarer Form erhalten werde, die Lösung mit Salpetersäure anzusäuern, wiewohl die Pharmacopoe dies nicht vorschreibt.

Eigenschaften der Silbersalze und Reactionen. Das Silber fungirt als monafines Element und vertritt in Säuren ein Atom Wasserstoff unter Bildung eines normalen Salzes, das, wenn es in Wasser löslich ist, neutral reagirt, widrig metallisch schmeckt, giftig wirkt. Die

Halogenverbindungen des Silbers sind in Wasser und Säuren unlöslich, werden aber von Ammoniak — Jodsilber ausgenommen — und auch von unterschwefligsaurem Natrium und Cyankalium aufgelöst. Durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium werden sämmtliche Silbersalze in Schwefelsilber verwandelt, das durch heisse Salpetersäure zersetzt wird.

Metallisches Silber sowie Silberflecken geben sich leicht zu erkennen beim Betupfen mit wässeriger Chromsäurelösung, indem sie sich sofort mit einem rothen Ueberzug, der in Ammoniak löslich ist, bedecken. Echtes Silber ändert sich beim Betupfen mit salpetersaurer Silberlösung nicht, unechtes Blattsilber wird alsbald grau oder braun. In schwefelwasserstoffhältiger Luft schwärzt sich das Silber in Folge von Schwefelsilber. Jodwasserstoff verwandelt auch compactes Silber in Jodsilber. Chlorwasserstoff wirkt nur auf fein vertheiltes Silber. Die Halogene wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Kalium- und Natriumhydroxyd, sowie schmelzender Salpeter greifen es selbst in der schwachen Rothgluth nicht an.

Die Salze des Silbers zeigen ein besonderes charakteristisches Verhalten zu den Haloidwasserstoffsäuren und gegen die löslichen Halogenmetalle, indem sie in verdünntesten Lösungen Niederschläge erzeugen, die auch in freie Säure hältigen Flüssigkeiten ungelöst bleiben. Es wird daher auch dieses Verhalten zum qualitativen Nachweise, wie zur quantitativen Bestimmung benützt.

Die quantitative Bestimmung wird ganz wie die Chlorbestimmung (vergl. pag. 326) ausgeführt, weshalb darauf verwiesen wird.

Volumetrische Gewichtsbestimmung nach Volhard.

Auf volumetrischem Wege wird indess statt des Silberbestimmungsverfahrens von Gay Lussac, das von Volhard angegebene vielfach vorgezogen, weil es auch in sauer reagirenden Lösungen anwendbar und die Endreaction sicherer erkennbar ist.

Das Verfahren Volhards gründet sich auf das Reactionsverhältniss der Rhodan-(Schwefelcyan-) Verbindungen zu Silber und Ferriverbindungen. In einer salpetersauren Silberlösung, der wenige Tropfen einer Eisenoxydlösung (am zweckmässigsten Ammoniakeisenalaun) zugesetzt sind, entsteht beim Zusatze von Schwefelcyankalium oder (weil leichter chlorfrei zu erhalten) Schwefelcyanammonium erst dann die für Ferrisalze charakteristische blutrothe Färbung, wenn alles Silber als Rhodansilber gefällt ist. Das Auftreten der rothen Färbung zeigt also den Moment an, in dem alles Silber ausgeschieden ist. Zur Ausführung der Probe braucht man eine Rhodanlösung von bestimmtem Gehalte und eine Lösung von Ammoniakeisenalaun oder schwefelsaurem Eisenoxyd (1 Theil in 20 Theilen) Wasser als Indicator.

Das Schwefelcyanammonium sowohl als das Schwefelcyankalium lassen sich nicht in so vollkommen trockenem, reinem Zustande herstellen, dass die zu einer bestimmten Titrestellung erforderliche Menge einfach durch Abwägung verwendet werden dürfte. Die Reaction zwischen Silber- und Rhodansalz verläuft nach dem Schema $AgNO_3 + NH_4CNS = NH_4NO_3$ und $Ag\,CNS$, sonach wären auf 170 Gewichtstheile Silbernitrat 76 Gewichtstheile NH_4CNS im Liter zu lösen, um eine normale Titreflüssigkeit, oder 17 Gramme Silbersalz und 7·6 Gramme Rhodansalz zu nehmen, um eine Zehntelnormallösung zu erhalten. Da die Abwägung des Rhodansalzes keinen genauen Titre gibt, muss letzterer empirisch ermittelt werden. Man wägt demnach 4 Gramme Rhodanammonium ab und löst diese in einem Halbliterkolben auf. Zur Feststellung des Wirkungswerthes der Lösung werden 20 Cubikcentimeter der zehntelnormalen Silberlösung in ein Becherglas genau abgemessen, 1 Cubikcentimeter Eisenalaunlösung zugesetzt und alsdann unter stetem Umrühren soviel Rhodanlösung zugetröpfelt, bis eine dauernde röthliche Färbung eintritt. Die Menge der verbrauchten Cubikcentimeter Rhodanlösung entspricht der in 20 Cubikcentimeter der Zehntelnormal-Silberlösung enthaltenen Menge Silbernitrat, beziehungsweise metallischem Silber (1 Cubikcentimeter = 0·017 $AgNO_3$ oder 0·0108 Ag, also 20 Cubikcentimeter = 0·340 Gramme $AgNO_3$ oder 0·216 Gramme Ag). Gesetzt, es würden beim Versuche 19·5 Cubikcentimeter Rhodanlösung verbraucht worden sein, so entspricht

jedes Cubikcentimeter derselben 0·01743 Gramme $AgNO_3$ oder 0·01107 Ag (denn 0·340 : 19·5 = x : 1; oder 0·216 : 19·5 = x : 1, x = 0·01107). Man notirt diesen Wirkungswerth entweder auf der Standflasche und multiplicirt nach jeder Bestimmung die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Rhodanlösung mit der betreffenden Zahl, um den Silbergehalt der Probe zu erfahren, oder aber man stellt die Rhodanlösung auf's Aequivalent, so dass jedes Cubikcentimeter derselben 0·0108 Gramme Ag anzeigt; im gegebenen Beispiele müssten je 19·5 Cubikcentimetern der Lösung 0·5 Cubikcentimeter destillirtes Wasser zugesetzt, somit 195 Cubikcentimeter auf 200 Cubikcentimeter verdünnt werden.

Die Bestimmung des Silbergehaltes in einem Untersuchungsobjecte wäre demnach so vorzunehmen, dass man durch Behandeln einer abgewogenen Menge desselben mit Salpetersäure, Abdampfen zur Trockene und Wiederauflösen in Wasser eine Lösung herstellt, die genau so mit der Rhodanlösung zu versetzen ist, wie bei der Titrebestimmung der letzteren vorgegangen wurde. Ein grosser Ueberschuss von Kupfer hindert die Anwendung dieser Methode. Bei der Ausführung muss die Anwendung von Wärme, auch die Anwesenheit von salpetriger Säure ausgeschlossen sein.

Aurum natrio chloratum. $AuCl_3NaCl + 2$ aq. Mischungsgewicht 396·8. **Murias Auri et Sodae. Natriumgoldchlorid, Figuier'sches Goldsalz.**

Von den Goldverbindungen ist nur die vorstehende in mehreren Pharmacopoeen aufgenommen, die von Figuier angegebene Bereitungsvorschrift jedoch nicht beibehalten, derart, dass der Goldgehalt des Präparates nicht derselbe ist, vielmehr zwischen 30—50 Procent schwankt. Nach Vorschrift der deutschen Pharmacopoe sind in 100 Theilen 30 Theile Gold enthalten. Es sollen 65 Theile reines Gold in einem Gemische aus 65 Theilen concentrirter Salpetersäure und 240 Theilen Salzsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, die Lösung mit 200 Theilen destillirtem Wasser verdünnt, mit 100 Theilen Chlornatrium vermischt und dann im Wasserbade unter Umrühren zur Trockene verdampft werden. Bei der Darstellung wird es zweckdienlicher sein, die Goldlösung zunächst für sich bis zur Entfernung der überschüssigen Säure zu verdampfen, dann erst die filtrirte Lösung von Chlornatrium in destillirtem Wasser zuzusetzen und zur Trockene zu bringen.

Das Natriumgoldchlorid, nach Aequivalenten der beiden Componenten dargestellt, enthält 2 Molecüle Krystallwasser, welche erst nach längerem und stärkerem Erhitzen vollständig, jedoch unter gleichzeitiger theilweiser Zersetzung des Goldchlorids in Chlorür, entfernt werden.

Das Goldchloridchlornatrium bildet, wenn die concentrirte Lösung über Aetzkalk stehen bleibt, orangegelbe, säulenförmige, luftbeständige Krystalle, welche in Eigenschaften. Wasser und in Alkohol leicht mit goldgelber Farbe löslich sind, sauer reagiren, herbe, widrig metallisch schmecken. Bei Rothgluth erleidet das Salz unter Entwicklung von Chlor eine Zersetzung, bei längerer Einwirkung wird das Chlorgold vollständig zersetzt, so dass nur Gold neben Chlornatrium zurückbleibt. Das Präparat der Pharmacopoeen, welches überschüssiges Chlornatrium in verschiedenen Mengenverhältnissen enthält, wird an der Luft umsomehr feucht, wenn das Chlornatrium chlormagnesiumhältig ist.

Der Goldgehalt des Präparates ist leicht zu bestimmen; man wägt etwa 1 Gramm des Salzes ab, löst dasselbe in der zwanzigfachen Menge Wasser und fällt aus dieser Lösung das Gold durch zugesetzte Eisenvitriollösung und gelindes Erwärmen. Das ausgeschiedene gelbbraune Pulver setzt sich alsbald zu Boden, es wird durch Decantiren mit heissem, salzsäurehältigen Wasser vollständig ausgewaschen, das feinvertheilte Gold getrocknet und gewogen. Da in absolutem Alkohol das Chlornatrium unlöslich, das Chlorgoldnatrium aber löslich ist, lässt sich der Gehalt an überschüssigem Chlornatrium direct, und somit des Golddoppelsalzes indirect durch Ausziehen des Präparates mit absolutem Alkohol und Wägung des ungelösten Chlornatriums be-

stimmen. Die deutsche Pharmacopoe schreibt vor, $^1/_2$ Gramm des Präparates im bedeckten Porzellantiegel langsam zu glühen. Der mit Wasser ausgezogene Glührückstand soll aus nicht weniger als 0·150 Gramm Gold bestehen.

Bismuthum subnitricum. Basisch salpetersaures Wismuthoxyd. $Bi(OH)_2ONO_2 + Bi(OH)_3$? Magisterium Bismuthi.

Für das Magisterium Bismuthi geben die Pharmacopoeen abweichende Bereitungsvorschriften, durch keine jedoch lässt sich der Wismuthgehalt des Präparates innerhalb so enger Grenzen fixiren, dass darnach eine einfache chemische Formel abgeleitet werden könnte. In der That gestatten die Pharmacopoeen einen schwankenden Wismuthoxydgehalt. Die deutsche verlangt, dass 100 Theile des Präparates 79—82 Procent Wismuthoxyd enthalten; die ungarische Pharmacopoe, welche die Bereitungsvorschrift der deutschen im Wesentlichen aufgenommen hat, gibt an, dass 1 Gramm des Präparates beim Erhitzen bis zum Glühen 0·760—0·82 Gramm Wismuthoxyd hinterlasse, gestattet also eine Abweichung des Wismuthgehaltes, die innerhalb 6 Procent liegen darf. Von den fünf verschiedenen Salzen des salpetersauren Wismuths enthält das zweite basische Salz $Bi(OH)_2ONO_2$ 76·4, das erste Anhydrosalz $Bi_2O(OH)_2(ONO_2)_2$ 78·6 und das zweite Anhydrosalz $Bi_2O_2(ONO_2)_2$ 81 Procent Wismuthoxyd. Die officinellen Präparate sind demnach wechselnde Gemische dieser Verbindungen. Dieser Wandel in dem Oxydgehalte ist nicht blos durch die Darstellungsmethode, sondern auch durch viele Nebenumstände bedingt, unter welchen die Bereitung ausgeführt wird. So zeigen Präparate, welche nach den von der deutschen Pharmacopoe vorgeschriebenen Mengenverhältnissen bereitet wurden, einen verschiedenen (77—81procentigen) Wismuthgehalt, je nach den Temperaturen des zur Fällung benützten Wassers, nach der Zeit, innerhalb welcher der entstandene Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit getrennt wurde, nach der Temperatur der Mischung, und wie lange der entstandene Niederschlag ohne oder unter zeitweiligem Umrühren mit der Flüssigkeit in Berührung blieb und schliesslich abfiltrirt wurde; ob und wie der Niederschlag mit viel oder wenig, mit kaltem oder warmem Wasser ausgewaschen und wie er schliesslich getrocknet wird. Der Wismuthgehalt steigt im Präparate umsomehr an, bei je höherer Temperatur die Fällung vorgenommen wurde, je länger der Niederschlag mit der Flüssigkeit in Berührung blieb, mit je mehr Wasser das Auswaschen stattfand.

Wismuthgehalt der officinellen Präparate.

Die wesentlichsten Unterschiede in den Bereitungsvorschriften der österreichischen, ungarischen und deutschen Pharmacopoe sind folgende: Die österreichische Pharmacopoe lässt die filtrirte salpetersaure Wismuthlösung sofort mit etwa der zwanzigfachen Menge Wasser von 40° mischen, den Niederschlag mit etwa der fünffachen Menge destillirtem Wasser von 15° waschen und zwischen Filterpapier abtrocknen. Die beiden anderen Pharmacopoeen verwenden die aus der salpetersauren Lösung erhaltenen Krystalle, die, mit der vierfachen Wassermenge zu einem Brei zerrieben, in 21 Theile siedendes Wasser unter Umrühren eingetragen werden. Der Niederschlag wird von der noch heissen Flüssigkeit getrennt, auf einem Filter gesammelt, mit der gleichen Menge kalten Wassers gewaschen und bei 30° getrocknet. Darnach wird das Präparat der österreichischen Pharmacopoe etwas ärmer an Wismuthoxyd sein, als das der beiden anderen.

Darstellung.

Ueber die Einzelheiten der Bereitung ist Folgendes zu erwähnen. Um das Wismuthmetall vom Arsen, eventuell auch vom Selen oder Tellur zu befreien, soll es, mit dem Zehntel seines Gewichtes Kaliumsalpeter innig gemengt, zusammengeschmolzen werden. Nach anderen Vorschriften soll die Schmelzung mit der Hälfte des Gewichtes vom Metall ausgeführt und die halb erkaltete Schmelze mit Natronlauge ausgekocht werden, wodurch ohne Frage die Reinigung des Metalles von den genannten Beimengungen sicherer erreicht wird.

Behufs Lösung des gereinigten und gepulverten Metalles in der Salpetersäure ist derart vorzugehen, dass allmälig kleine Portionen der Säure zugesetzt werden. Je mehr von dem Metalle zugesetzt ist, desto feiner gepulvert sollen behufs leichterer Lösung die nachfolgenden Portionen sein. Erfolgt die Lösung nur mehr träge, so hilft man durch Erwärmen nach; erscheint die Lösung durch die niederen Oxydationsstufen des Stickstoffes grün gefärbt, so genügt ein kleiner Zusatz von Wasser, um die Lösung zum rascheren Verlauf zu bringen. Die Reaction zwischen Wismuth und Salpetersäure erfolgt nach dem Schema: $2\,Bi + 8\,HNO_3 = 2\,(B : ONO_2)_3 + 4\,H_2O + 2\,NO$. Darnach erfordern 100 Theile Wismuthmetall 266 Theile der officinellen Salpetersäure (47·45 Procent HNO_3); da nach der Vorschrift 260 Theile zu nehmen sind, so bleibt eher ein Theil Metall ungelöst als Säure im Ueberschusse. Das Aufkochen am Ende der Operation bezweckt die Entfernung der in der Flüssigkeit rückgehaltenen niederen Oxydationsstufen des Stickstoffes und die Umwandlung etwa vorhandenen Arsens in arsensaures Wismuth. Es ist zweckmässig, die Lösung, bevor sie filtrirt wird, mit so viel Wasser zu mischen, bis eine leichte Trübung sich einstellt, indem dadurch die Ausscheidung des arsensauren Wismuths befördert wird. Die Filtration hat, nachdem die Flüssigkeit geklärt ist, über ausgeglühtem Asbest oder über Glaswolle zu geschehen, weil das Filter von der concentrirten Lösung zerfressen wird. Das Eintragen der Lösung in die vorgeschriebene Wassermenge hat unter beständigem Umrühren in dünnem Strahle zu geschehen, der Niederschlag ist sofort, nachdem sich die überstehende Flüssigkeit geklärt hat, durch Decantiren von derselben zu trennen, mittelst der vorgeschriebenen Wassermenge auf's Filter zu bringen, mit dem noch erübrigten Wasser erst zu waschen und zu trocknen.

Eigenschaften. Das normale salpetersaure Wismuth $Bi(ONO_2)_3 + 5\,H_2O$ bildet grosse, farblose, säulenförmige Krystalle, die bei 73° in ihrem Krystallwasser schmelzen, schon bei längerem Erhitzen auf 80° unter Abgabe von Wasser und Salpetersäure in ein weisses, basisches Salz, $BiOONO_2 + {}^1/_2\,H_2O$, sich verwandeln, das ohne weitere Zersetzung bis 200° erhitzt werden kann. In wenig Wasser löst sich das normale Salz zu einer stark sauren, ätzenden Flüssigkeit; meist bewirkt man diese Lösung derart, dass man dem eben nur bis zum Schmelzen in seinem Krystallwasser erhitzten Salze etwas warmes Wasser zusetzt. Ein weiterer Zusatz von Wasser bewirkt unter Abspaltung von Salpetersäure, die einen kleinen Theil des Salzes gelöst enthält, eine Ausscheidung von basischem Salze, dessen Zusammensetzung, wie bereits angegeben, je nach der Menge und Temperatur des angewendeten Wassers und je nachdem der entstandene Niederschlag mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt und gewaschen wird, eine sehr verschiedene ist. Bei kalter Fällung erhält man einen aus mikroskopischen Schüppchen bestehenden Niederschlag. Bei siedend heisser Fällung sind die Kryställchen so klein, dass sie bei zweihundertfacher Vergrösserung kaum erkennbar sind. Die saure Reaction ist bei dem kalt bereiteten Präparate stärker sauer, hängt übrigens auch vom Grade der Auswaschung ab. Wird so vollkommen gewaschen, dass die saure Reaction verschwindet, so enthält der Rückstand bis 88 Procent Wismuthoxyd und besteht vorwiegend aus $(BiO)ONO_2 + (BiO)OH$. Setzt man der mit Salpetersäure hergestellten Wismuthlösung Essigsäure zu, so bleibt das Gemisch bei Zusatz von Wasser klar und besitzt einen herben, schrumpfenden Geschmack. Kaliumchromat fällt daraus sämmtliches Wismuth in gelben Flocken. Aus einer essigsauren oder glycerinhältigen Wismuthlösung fällt Weinsäure Wismuthtartrat, das sich nach dem Auswaschen leicht in Aetznatron löst, aus dieser Lösung durch Calciumchromat und auch durch Gerbsäure gefällt wird. Setzt man dieser alkalischen Lösung Milch- oder Traubenzucker zu, so erfolgt beim Kochen Reduction der Wismuthlösung.

Am Lichte wird das basische Wismuthnitrat nur dann missfärbig, wenn es durch Silber oder sonst, z. B. durch organische Substanzen, verunreinigt ist.

Reinheitsproben. Zur Prüfung des Präparates auf seine Reinheit ist zu den Bd. III., pag. 40, gegebenen Erläuterungen nur beizufügen: Nebst den vorgeschriebenen Proben

ist es zweckmässig, etwa 1 Gramm des Präparates mit dem zehnfachen Gewichte verdünnter Essigsäure zu kochen, in die erhaltene Lösung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einzuleiten, die ausgeschiedenen Schwefelmetalle abzufiltriren, das Filtrat auf einem Porzellanschälchen zu verdampfen. Es soll kein Rückstand bleiben; ein allfälliger Rückstand würde auf die Beimengung von Kalk, Baryt, Magnesia und auch von Alkali hinweisen; im ersteren Falle würde die Lösung, mit kohlensaurem Alkali versetzt, eine Fällung erzeugen.

Die Arsenprobe direct mit der schwefelsauren, von Salpetersäure freien Lösung vorzunehmen, ist insoferne unsicher, weil beim Zusammentreffen der Wismuthlösung mit metallischem Zink das Wismuth elementar auf das Zink niedergeschlagen, und wenn nicht letzteres in erheblichem Ueberschusse vorhanden ist, die Entwicklung von Wasserstoff gehemmt wird. Es ist deshalb vorzuziehen, die Probe mit kohlensaurer Natronlösung eine Viertelstunde lang zu kochen, dann der abfiltrirten Lösung Schwefelsäure im Ueberschusse zuzusetzen, die Mischung zur Trockene zu verdampfen und bis zur Entwicklung schwefelsaurer Dämpfe zu erhitzen, um alle Salpetersäure zu verjagen. Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst, im Marsh'schen Apparate geprüft.

Bei Verarbeitung von selen- oder tellurhaltigem Wismuth können auch diese Elemente im Magisterium Bismuthi enthalten sein. Tellur insbesondere wäre zu beanstanden, weil auch ein sehr kleiner Bruchtheil eines Milligramms Tellur genügt, um durch Bildung von Tellurwasserstoff bei innerlicher Anwendung von Magisterium Bismuthi dem Athem des Patienten einen unangenehmen, nach Knoblauch erinnernden Geruch zu ertheilen. Wird eine Probe des Präparates mit Salzsäure gekocht und hierauf mit schwefliger Säure im Ueberschusse erwärmt, so stellt sich nach längerem Stehen bei Anwesenheit von Selen eine rothe, bei Tellur eine schwarze Färbung der Flüssigkeit ein.

Wismuthsalze und deren Erkennung.

Die Wismuthsalze reagiren insgesammt sauer und werden durch Wasser in ähnlicher Weise wie das salpetersaure Salz in saure und basische zerlegt, letztere, wenn nicht zu viel freie Säure in der Flüssigkeit vorhanden ist, in Form eines weissen Niederschlages abgeschieden. Bewirkt diesen nicht Wasser allein, so entsteht derselbe fast immer, wenn man Lösungen von Alkalichloriden zusetzt. Letztere bewirken noch Fällungen in den Lösungen, woraus bereits basisch-salpetersaures Salz abgeschieden wurde, weshalb häufig, um die Ausbeute an Magisterium zu erhöhen, der Wismuthlösung Kochsalz zugefügt und dadurch das Präparat chlorhältig wird. Die Wismuthoxydsalze werden in der Glühhitze zersetzt, nur Chlorwismuth ist flüchtig. Aus sauren Lösungen werden die Wismuthsalze durch Aetzalkalien und Ammoniak weiss gefällt; der Niederschlag ($Bi(OH)_3$) ist im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich. Anwesenheit von Weinsäure (Unterschied von Antimonoxyd) hindert die Fällbarkeit nicht. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben in den Lösungen der Wismuthsalze einen schwarzen Niederschlag von Schwefelwismuth, der in verdünnten Säuren, in Alkalien und in alkalischen Schwefelmetallen, auch in Cyankalium unlöslich ist, durch heisse Salpetersäure oxydirt wird. Chromsaures Kalium fällt orangegelbes Wismuthchromat, das in verdünnter Salpetersäure und in Kalilauge unlöslich ist.

Quantitativ bestimmt man das Wismuth als Wismuthoxyd Bi_2O_3, indem man die Salze, welche mit flüchtigen oder in der Hitze zersetzbaren Säuren gebildet sind, einfach glüht oder mit kohlensaurem Ammoniak längere Zeit in der Wärme digerirt und den dabei ausgeschiedenen Niederschlag, nachdem er abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wurde, bis zum Glühen erhitzt, dann gleichfalls dem Gewichte nach bestimmt. Unter Umständen fällt man das Wismuth aus den Lösungen mit Schwefelwasserstoff, befreit das erhaltene Schwefelwismuth vom beigemengten Schwefel durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff und nachher mit Alkohol, und wägt das bei 100° getrocknete reine Sulfid.

Der Wismuthgehalt in den basischen Salzen kann indirect auch auf volumetrischem Wege ermittelt werden. Man kocht eine abgewogene Menge derselben mit überschüssiger titrirter Natronlauge und titrirt den Ueberschuss zurück. Die zur Sättigung der Säure verbrauchte Menge Natron gibt das Mass für die im Präparate vorhandene Menge Säure.

Calcium carbonicum. Kohlensaures Calcium. $CaCO_3$. Mischungsgewicht = 100. Calcium carbonicum nativum, praecipitatum, purum.

Die Pharmacopoe fordert nebst dem natürlich kohlensauren Kalk, der Kreide auch noch zweierlei Präparate dieser Verbindung, an deren Reinheit verschiedene Anforderungen gestellt werden. Das Calcium carbonicum praecipitatum wird in einem Grade von Reinheit gefordert, in dem es sich gewöhnlich im Handel vorfindet. Das Calcium carbonicum purum dagegen soll ein chemisch reines von Chlor, Schwefelsäure, Alkali, Magnesium, Eisen und sonstigen Metallen freies Präparat darstellen.

Die zu pharmaceutischen Zwecken bestimmte Kreide soll rein weiss, leicht, weder sandig, noch mit fremdartigen Substanzen verunreinigt, in verdünnten Säuren bis auf einen ganz geringen Rückstand, der vorwiegend aus Kieselerde besteht, löslich sein. Sie wird im geschlämmten Zustande verwendet, zu dem Ende gepulvert mit der zehnfachen Menge Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit angerührt, und nachdem die gröberen Theilchen sich gesenkt haben, vom Bodensatze in eine Schale abgegossen. Der Bodensatz wird wiederholt in gleicher Weise behandelt. Die erhaltenen zusammengegossenen milchigen Flüssigkeiten werden, nachdem sie sich geklärt haben, von der abgeschiedenen, fein vertheilten Kreide getrennt, letztere getrocknet und, zu Pulver verrieben, aufbewahrt.

Darstellung. Der künstliche kohlensaure Kalk wird durch Fällung von Chlorcalcium mit kohlensaurem Alkali gewonnen. Der so erhaltene Niederschlag enthält aber stets Alkali und Chlor. Dabei hängt es von dem Vorgange bei der Fällung ab, ob davon mehr oder weniger zurückgehalten wird. Nimmt man die Fällung in der Kälte vor, so entsteht zunächst ein voluminöser amorpher Niederschlag, der nach einiger Zeit dicht und krystallinisch wird und in die Form des rhomboëdrischen Kalkspaths übergeht. In dieser Form schliessen die Krystalle so fest Mutterlauge ein, dass sie selbst bei Temperaturen von 140° nicht entweichen kann. Wird dagegen die Mischung der beiden Lösungen in der Siedehitze vorgenommen, so erhält man einen Niederschlag, der die Arragonitform annimmt, und in diesem Zustande lassen sich die mitgerissenen Salze leichter auswaschen. Hat man als Fällungsmittel mit Ammoniak versetztes kohlensaures Ammonium statt Soda verwendet und nicht Chlorcalcium, sondern salpetersaures Calcium in wässeriger, angewärmter Lösung zur Fällung benützt, so erhält man einen Niederschlag, der sich mit heissem Wasser besser auslaugen und beim Trocknen vollständig von dem Fällungsmittel befreien lässt. Digerirt man gelöschten Kalk mit nicht überschüssigem Ammoniumnitrat, wobei sich Calciumnitrat und Ammoniak bildet, und leitet man in die filtrirte ammoniakale Lösung bis zur Sättigung Kohlensäure ein, so erhält man durch schliessliches Erwärmen der kohlensäurehältigen Flüssigkeit und Versetzen mit Ammoniak ein körniges, leicht auswaschbares Calciumcarbonat, und Ammoniumnitrat wird wieder hergestellt. Dieses Verfahren gibt ein Präparat, das den an das Calcium carbonicum purum der Pharmacopoe gestellten Anforderungen entspricht und dessen Bereitung auch in ökonomischer Beziehung sich als höchst vortheilhaft erweist.

Eigenschaften. Das kohlensaure Calcium stellt ein weisses, sehr feines, geruch- und geschmackloses Pulver dar, das in Wasser sehr wenig, besonders bei Anwesenheit von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak löslich ist, bei Gegenwart von Ammoniaksalzen, deren Säuren mit Calcium leicht lösliche Salze bilden, löslicher wird; desgleichen durch freie Kohlensäure. So lange der kohlensaure Kalk amorph ist, reagirt derselbe alkalisch und ist in Wasser etwas löslicher, bei Anwesenheit von Aetzkalk

bleibt er auch länger amorph. Beim Glühen verliert das Calciumcarbonat Kohlensäure, und zwar vollständig, wenn der Bedingung, dass die Kohlensäure-Atmosphäre durch eine andere Gasart ersetzt, erstere also abgeführt wird, genügt ist.

Ausser dem wasserfreien kohlensauren Calcium ist auch eine wasserhältige Verbindung, $CaCO_3 + 5 H_2O$, darstellbar; sie wird erhalten, wenn Kalkwasser längere Zeit an der Luft steht, oder wenn Kohlensäure in Kalkwasser oder in eine wässerige Lösung von Zuckerkalk eingeleitet wird. Diese Verbindung ist indess sehr unbeständig, sie verliert bei 19° Wasser, wird undurchsichtig und zerfällt zu einem weissen Pulver.

Mit Kohlensäure gesättigtes Wasser löst Calciumcarbonat auf, jedoch nicht mehr, als eine 3 Gramme pro Mille betragende Menge. Durch Gegenwart anderer Salze kann diese Menge erhöht werden.

Bei Prüfung des Präparates auf seine Reinheit ist vor Allem darauf zu sehen, dass es, mit der zehnfachen Menge Wasser geschüttelt, ein Filtrat gebe, das beim Verdampfen zur Trockene keinen (Calc. carb. purum) oder nur einen minimalen Rückstand lässt, dass das krystallinische Pulver auf Lackmus neutral reagire, dessen salpetersaure Lösung weder durch Silber- noch durch Baryumnitrat verändert (bei dem reinen Präparate) oder nicht mehr als leicht getrübt werden darf (beim Calc. carb. praecip.). Prüfung.

Eine mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure hergestellte Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium eine Aenderung erleiden. Nur bei dem gefällten kohlensauren Kalk dürfen durch eine grünliche Färbung nach Zusatz von Schwefelammonium Spuren von Eisen sich kundgeben. Proben der mit kohlensaurem Calcium hergestellten neutralen salzsauren Lösungen dürfen weder durch Ammoniak, noch durch zugesetztes Kalkwasser getrübt werden. Im ersteren Falle würde die Anwesenheit von Erdphosphaten, im zweiten Falle die von Magnesium angedeutet werden. Dem Präparate zugesetzte Schlämmkreide, gepulverte Muscheln etc. würden sich durch letztere Reactionen verrathen.

Calcium hypochlorosum. Unterchlorigsaures Calcium. $2 Ca(OH)(OCl) + CaCl_2 + 2 H_2O$ (?); $ClCaOCl$ + aq. (?). Calcaria chlorata. Chlorkalk.

Unter der Benennung Bleichkalk, Chlorkalk versteht man das Product der Einwirkung von Chlor auf Kalkhydrat; man nimmt an, dasselbe sei ein Gemisch aus unterchlorigsaurem Calcium, Chlorcalcium und etwas überschüssigem Kalkhydrat. Letzteres ist unzweifelhaft in jedem Bleichkalk enthalten.

Bereitet wird dieses Präparat fabriksmässig. Es wird über gelöschtem, auf Horden ausgebreitetem Kalk bei niederer Temperatur, die bis 25° nicht steigen darf, weil sich sonst chlorsaures Calcium bildet, geleitet. Die Reaction lässt sich durch das Schema darstellen: $2 Ca(OH)_2 + 4 Cl = Ca_2Cl_4O_2 + 2 H_2O$. Es bleibt jedoch nebstbei stets 1 Theil Kalkhydrat unverändert. Der stärkste Chlorkalk, welcher der Theorie nach dargestellt werden könnte, müsste 48·9 Procent Chlor besitzen. Bisher ist es nicht gelungen, reinen Chlorkalk darzustellen, der erheblich über 40 Procent wirksames Chlor enthält. Die bessere Handelswaare besitzt 32, im Durchschnitte 25 Procent davon.

Ob der Bleichkalk Chlorcalcium neben unterchlorigsaurem Calcium enthalte, ob in demselben neben Chlorcalcium basisch unterchlorigsaures Calcium, $Ca{OH \atop OCl}$, d. h. Calciumhydroxyd, vorhanden sei, in welchem 1 Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt ist, oder ob derselbe als eine Art Doppelsalz, $Ca{Cl \atop OCl}$, welches zugleich Chlorid und unterchlorigsaures Salz ist, aufzufassen sei, scheint vorläufig noch strittig. Als Beweis, dass kein Chlorcalcium als solches neben Hypochlorit vorhanden sei, führt man an, dass aus unzersetztem Bleichkalk durch Alkohol sich kein Chlorcalcium ausziehen lasse; für die Anschauung, dass der Bleichkalk die Zusammensetzung $Ca{OH \atop OCl}$ Chemische Zusammensetzung des Chlorkalks

sei, wird geltend gemacht, dass unter den organischen Verbindungen sich nicht wenige finden, welche analoge Zusammensetzung haben, und insbesondere auf die sogenannten Hydrine (polyvalente Alkohole, in welchen der Hydroxylwasserstoff zum Theil durch Halogene ersetzt worden ist, z. B. im Glycerin) verwiesen. Einem Chlorkalk der Zusammensetzung $2\ Ca(OH)(OCl) + CaCl_2 + 2$ aq. entspricht ein Gehalt von 39 Procent Chlor. Damit steht die technische Wahrnehmung im Einklange, dass ein Bleichkalk mit mehr als 40 Procent Chlor bisher nicht dargestellt werden konnte. Die Verbindung $Ca(OCl_2 + 4\ H_2O$ lässt sich krystallinisch erhalten, wenn man eine Chlorkalklösung über Schwefelsäure verdampfen lässt, indess sind die Krystalle nicht haltbar. Bemerkenswerth für die Bildung des Chlorkalks ist noch, dass Chlor mit Calciumoxyd bei Ausschluss von Wasser keinen Chlorkalk gibt. Trockener Chlorkalk entwickelt auch aus Salmiak kein Ammoniak; dies erfolgt erst dann, wenn man Wasser zugesetzt hat.

Verhalten und Eigenschaften. Guter Chlorkalk stellt ein weisses, krümliches Pulver von schwachem Geruch nach unterchloriger Säure dar. An der Luft wird der Chlorkalk feucht, und bei langem Liegen zerfliesst er unter Bildung von Calciumchlorid und Calciumcarbonat und Entwicklung von Sauerstoff. Dem Sonnenlichte ausgesetzt, sowie beim Erwärmen findet gleichfalls Sauerstoffentwicklung statt. Schon bei längerer Aufbewahrung erleidet derselbe diese Zersetzung, so dass unter Umständen mit Chlorkalk gefüllte Gefässe zuweilen explodiren können. Bei dieser Zersetzung erhält man ein nicht bleichendes Gemenge von Chlorcalcium und chlorsaurem Calcium. Damit erklärt sich auch die Abnahme der bleichenden Wirkungen des Präparates während der Aufbewahrung.

In Wasser löst sich der Bleichkalk als solcher nicht; es wird daraus vor Allem Chlorcalcium und dann unterchlorigsaures Calcium aufgenommen. Nicht unerhebliche Mengen von Calciumhydroxyd bleiben ungelöst. Von letzterem erhält die wässerige Lösung eine alkalische Reaction, die jedoch in Folge der bleichenden Wirkung des gelösten Hypochlorids alsbald verschwindet. Reibt man den Chlorkalk mit wenig Wasser an, so erwärmt er sich und schwillt zu mikroskopischen Nadeln (von Hypochlorit) an. Eine concentrirte Bleichkalklösung entwickelt beim Kochen Sauerstoff; eine verdünnte wird in eine Lösung von Chlorcalcium und chlorsaurem Kalk verwandelt. Setzt man den Bleichkalklösungen eine kleine Menge einer Lösung eines Kobalt-, Nickel-, Eisen- oder Mangansalzes zu, so wird aus verdünnten, wie aus concentrirten Bleichkalklösungen Sauerstoff entwickelt.

Verdünnte Säuren, die vom Chlor nicht angegriffen werden, am besten fünfprocentige Salpetersäure, unter Vermeidung eines Ueberschusses dem Bleichkalk oder seinen Lösungen zugesetzt, machen unterchlorige Säure frei, die durch Destillation gewonnen werden kann. Wirken Säuren im Ueberschusse ein, so wird nur Chlor entwickelt. Die Menge des freigemachten Chlors ist doppelt so gross, als im unterchlorigsauren Calcium enthalten ist. Dies findet darin seine Erklärung, dass die zugesetzte Säure auch aus dem im Bleichkalk vorhandenen Chlorcalcium Salzsäure frei macht, die sich mit der unterchlorigen Säure in Wasser und Chlor umsetzt. Aus $ClCaOCl_2 + SO_4H_2 = H_2O + Cl_2 + CaSO_4$.

Gehalts-prüfung: Die Güte des Chlorkalks ergibt sich zum Theile schon aus seinem Aussehen. Er soll ein weisses, krümliches Pulver von deutlichem Geruche nach unterchloriger Säure darstellen; ein staubig trockenes Aussehen würde auf vorgeschrittene Zersetzung und höheren Gehalt von Calciumchlorat hinweisen, eine feuchte Beschaffenheit, hohen Gehalt von Wasser und Chlorcalcium zu erkennen geben. Der Werth des Präparates liegt im Gehalte an wirksamem Chlor, und muss deshalb die Menge dieses bestimmt werden.

Die Pharmacopoe verlangt einen Minimalgehalt des Präparates von 20 Procent an wirksamem Chlor und gibt eine Bestimmungsmethode an, durch welche dieser ermittelt wird, sieht aber davon ab, den wirklichen Gehalt der Probe festzustellen. Die Methode stützt sich darauf, dass 1 Molecül arsenige Säure und 2 Molecüle Chlor

(2 Cl Cl) bei Gegenwart von Wasser derart aufeinander wirken, dass einerseits Arsensäure, anderseits Chlorwasserstoff gebildet werden. $As_2O_3 + 4\ Cl + 5\ H_2O = 2\ AsO(OH)_3 + 4\ HCl$.

1 Molecül arseniger Säure = 198 Gewichtstheile bedarf somit 4 Atome Chlor $= 35 \cdot 5 \times 4 = 142$ Gewichtstheile zur Verwandlung in Arsensäure. Um die Endreaction zu erkennen, dient Indigolösung als Indicator. Sie wird durch das freie Chlor entfärbt, sobald alle arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt worden ist. Es ist indess räthlich, bei Ausführung der Probe die Indigolösung erst zuzusetzen, nachdem die Mischung der chlorwasserstoffsauren Lösung der arsenigen Säure mit der Bleichkalklösung vollzogen ist. Da 198 Gewichtstheile arseniger Säure 141·6 Chlor erfordern, so werden in dem der Probe unterworfenem einem Gramme Chlorkalk mehr als 196·6 Milligramme wirksames Chlor (= 19·66 Procent) enthalten sein müssen, damit die zugesetzte Indigolösung gebleicht werde. Behufs Ausführung der Probe wird 1 Gramm Chlorkalk genau abgewogen (es ist zweckmässig, eine Durchschnittsprobe der Waare früher herzustellen), dann, mit destillirtem Wasser angerieben, in das Becherglas zu bringen, in welchem die in Chlorwasserstoffsäure gelöste arsenige Säure sich befindet. Ist durch Nachspülen mit Wasser aller Bleichkalk eingetragen und durch die vorhandene Säure zur Lösung gekommen, so rührt man noch einige Zeit um und setzt darauf 2 oder 3 Tropfen Indigolösung zu. Enthält die Mischung noch freies Chlor, so tritt Entfärbung, richtiger eine grünlich braune Färbung um so rascher ein, je mehr noch wirksames Chlor vorhanden ist.

Eine wirkliche Werthbestimmung des Chlorkalks lässt sich nach volu- massanalytisch.
metrischen Methoden vornehmen, und da es sich beim Chlorkalk nur um die Bestimmung des aus demselben entwickelbaren freien Chlors handelt, so kann derselbe Weg eingeschlagen werden, welcher auch bei Bestimmung des Chlorgehalts im Chlorwasser (vergl. pag. 380) betreten wird.

Bringt man 1 Gramm von einer möglichst gleichmässigen Durchschnittsprobe Chlorkalk in ein Kölbchen, schüttelt denselben mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei, setzt darnach eine Lösung von jodsäurefreiem Jodkalium (etwa 3—4 KJ) und hierauf verdünnte chlorfreie Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zu und titrirt man, nachdem die Flüssigkeit klar geworden ist, mit zehntelnormal unterschwefligsaurem Natrium das ausgeschiedene Jod, wobei, wenn die durch Jod bedingte gelbe Färbung blässer wird, Jodkaliumstärkekleister als Indicator zuzusetzen ist, bis eben zum Verschwinden der blauen Färbung, so gibt die verbrauchte Menge der unterschwefligsauren Lösung die Menge Chlor an, welche im Bleichkalk enthalten ist. Man hat nur die Anzahl Cubikcentimeter der unterschwefligsauren Zehntelnormal-Lösung, welche verbraucht wurden, mit der Zahl 0·00355 zu multipliciren, um zu erfahren, wie gross die Menge des wirksamen Chlors in der angewandten Probe ist (vergl. pag. 143).

Man kann auch die von der Pharmacopoe gewählte Bestimmungsmethode zur massanalytischen umgestalten, nur ist es besser, als Indicator statt Indigolösung Jodkaliumstärkekleister zu benützen. Man hat nur nöthig, sich eine titrirte Lösung reiner arseniger Säure in dem Verhältnisse herzustellen, in welchem, wie oben angegeben, Chlor und arsenige Säure aufeinander wirken. 0·00355 Chlor verwandeln 0·00495 Gramme arsenige Säure in Arsensäure. Löst man also 4·950 Gramme derselben zu 1 Liter, so zeigt jedes Cubikcentimeter 0·00355 Gramme Chlor an.

Zur Vornahme der Probe wird 1 Gramm Chlorkalk, wie oben, sehr fein mit Wasser zu einem Brei zerrieben, ohne Verlust in ein Kölbchen gebracht und dann die arsenige Säure zugetröpfelt, bis von einem herausgenommenen Tropfen Jodkaliumstärkekleister nicht mehr blau gefärbt wird, also freies Chlor nicht mehr vorhanden ist. Etwa überschüssig zugesetzte Arsenigsäurelösung liesse sich durch Zehntelnormal-Jodlösung zurücktitriren und müsste von der gesammten Anzahl Cubikcentimeter, die verbraucht wurden, in Abzug gebracht werden. Die sich schliesslich ergebende Anzahl

derselben, mit 0·00355 multiplicirt, gibt die Menge des in der Probe vorhanden gewesenen Chlors an.

Calcium oxydatum. Calciumoxyd. CaO. Moleculargewicht 56. Calcaria caustica. Aetzkalk. Calcaria usta.

Zum pharmaceutischen Gebrauche eignen sich die reineren Sorten des von den Kalkbrennereien gelieferten Aetzkalks, welche, mit Wasser befeuchtet, letzteres rasch ansaugen, sich dabei erwärmen und zu einem mehligen Pulver zerfallen, mit mehr Wasser angerührt, zu einer gleichförmigen, halbweichen Masse erstarren. Kalksteine, welche mehr als 10 Procent Verunreinigungen — Thon, Magnesiumcarbonat, Eisenoxyd, Kieselerde, Silicate — enthalten, liefern einen sogenannten mageren Kalk.

Um reineren Kalk zu erhalten, glüht man rein weissen Marmor in haselnussgrossen Stücken oder reinen Kalkspath in einem am Boden durchlöcherten Tiegel, damit durch die durchströmende Luft die Entwicklung und Abfuhr der Kohlensäure aus dem Calciumcarbonat befördert wird. Mit Rücksicht auf analytische Zwecke ist zu bemerken, dass fast jeder natürliche Kalk Spuren von Chlor enthält und daher, wenn diese in Betracht kommen, vorher auf einen solchen Gehalt geprüft werden muss. Stellt man aus chlorfreiem, salpetersaurem Calcium durch Glühen Calciumoxyd dar, so erfordert dieses eine mehrtägige Einwirkung von Wasser, bis es sich vollständig in Calciumhydroxyd verwandelt hat.

Eigenschaften des Calciumoxyds. Der gebrannte reine Kalk stellt eine amorphe, weisse, selbst in der Weissglühhitze unschmelzbare Masse dar. Beim Liegen an der Luft zerfällt er in Folge Anziehung von Wasser und Kohlensäure zu einem lockeren Pulver. Besprengt man den Kalk mit Wasser, so zeigt er je nach dem Grade seiner Reinheit und auch der beim Brennen eingehaltenen Temperatur ein verschiedenes Verhalten. Wenig verunreinigter und bei mässiger Glühhitze dargestellter Kalk nimmt Wasser begierig auf, bindet dasselbe chemisch und zerfällt zu einem lockeren Pulver von der Zusammensetzung $Ca(OH)_2$, das alkalisch reagirt und schmeckt, auf thierische Stoffe ätzend wirkt, erst bei 400° wieder Wasser abgibt und in der Glühhitze in Calciumoxyd übergeht, an der Luft Kohlensäure aufnimmt.

In kaltem Wasser löst er sich wenig, etwa im Verhältnisse 1 : 700 bis 800, in der Siedehitze noch weniger (1 : 1300). 1 Liter gesättigte Kalklösung, Kalkwasser, enthält in der Praxis wenig mehr als 1 Gramm CaO. Aus kochendem Kalkwasser abgeschiedenes Calciumhydroxyd, wenn es einmal krystallinisch geworden, löst sich in niederer Temperatur kaum wieder auf.

des Kalkwassers. Das Kalkwasser stellt eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von alkalischer Reaction, deutlich alkalischem, doch nicht ätzendem Geschmacke dar, die, mit Luft in Berührung, sich trübt, indem kohlensaures Calcium ausgeschieden wird. Diese Eigenschaft macht das Kalkwasser geeignet, um freie Kohlensäure in der Luft oder in Gasgemengen nachzuweisen. Es muss daher sorgfältig verschlossen verwahrt werden. In Alkohol ist das Calciumhydroxyd unlöslich; versetzt man daher Kalkwasser mit Alkohol, so wird es getrübt. Auflösungen von Salzen, Chlornatrium, Salmiak, auch von Zucker, nehmen mehr Kalk auf, als reines Wasser. Setzt man 1 Liter Wasser 100 Gramme Glycerin zu, so löst solches, glycerinhältiges Wasser 3·6 Gramme Calciumoxyd auf. Durch mehr Glyceringehalt wird auch der Kalkgehalt gesteigert. Solche Lösungen verdienen bei Anwendung als Gegenmittel bei Vergiftungen vor dem Kalkwasser den Vorzug.

Prüfung. Die Pharmacopoe stellt an das Kalkwasser nur die Forderung, dass es gesättigt sei, sich daher beim Kochen trübe (vergl. Bd. III, pag. 31). Eine Normirung des Kalkgehaltes wäre nur durch eine Minimalgrenze, unter welche derselbe nicht gehen dürfte, festzustellen. Eine solche zieht die deutsche Pharmacopoe, indem sie fordert, dass 100 Cubikcentimeter Kalkwasser durch 3·5 bis 4 Cubikcentimeter

der normalen Salzsäure neutralisirt werden, darnach ist ein Kalkwasser mit einem Gehalte von 0·098 bis 0·112 Procentgehalt zulässig.

Die Titrirung des Kalkwassers könnte auch mit der zehntelnormalen Oxalsäure bei Anwendung von Lackmustinctur als Indicator ausgeführt werden. Jedes Cubikcentimeter der zehntelnormalen Oxalsäure zeigt 2·8 Milligramme Calciumoxyd an.

Die Reactionen, durch welche die Identität des Calciums nachzuweisen und dasselbe von den anderen alkalischen Erden zu unterscheiden ist, sind, abgesehen von den charakteristischen Spectrallinien (grün und orange), durch das Verhalten der Calciumsalze zu Schwefelsäure, Oxalsäure und kohlensaurem Ammonium gegeben. In Wasser lösliche Calciumverbindungen werden durch Schwefelsäure nur innerhalb gewisser Verdünnungsgrenzen gefällt; geht das Verhältniss über 1 : 400 Wasser hinaus, so tritt durch Schwefelsäure oder durch Lösungen schwefelsaurer Salze kein Niederschlag mehr auf, und es veranlasst daher auch Gypswasser keine Fällung, wodurch Calciumverbindungen von baryum- und strontiumhältigen Lösungen unterschieden sind. Oxalsäure und oxalsaures Ammonium geben auch in sehr verdünnten Kalklösungen einen weissen, krystallinischen Niederschlag; die Fällung ist vollständig, wenn überschüssiges Oxalat zugesetzt wurde und keine freie Mineralsäure vorhanden ist; aus Lösungen, die freie Essigsäure enthalten, wird der Kalk noch vollständig gefällt. Auf solche Art ist es möglich, den Kalk von der Phosphorsäure auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Magnesium zu trennen. In Wasser unlösliche Kalksalze löst man in Salzsäure auf, macht die Flüssigkeit durch Ammoniak nahezu neutral und fällt dann durch Oxalsäure (vgl. pag. 103). Lassen sich keine neutralen Lösungen herstellen, so schliesst man zuvor die betreffende Probe durch Kochen mit concentrirter Sodalösung oder durch Zusammenschmelzen mit trockenem, kohlensaurem Natrium auf. Kohlensaures Ammonium fällt insbesondere bei Anwesenheit von Ammoniak das Calcium aus wässerigen Lösungen, während Magnesium, namentlich bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen, nicht niedergeschlagen wird. Damit lassen sich auch Kalkverbindungen von fixen Alkalien trennen.

Reactionen auf Calciumverbindungen.

Die quantitative Bestimmung des Kalks wird gleichfalls durch Fällung mittelst Oxalsäure vorgenommen. Behufs Gewichtsbestimmung wird das Calciumoxalat durch Glühen in Carbonat oder in Calciumoxyd überführt und in dieser Form gewogen.

Calcium oxysulfuratum. Calciumoxysulfuret. Hepar calcis. Kalkschwefelleber.

Um ein geeignetes Materiale zur Bereitung einer Kalkschwefelleber auf nassem Wege sofort zur Hand zu haben, gibt die Pharmacopoe die Vorschrift, frisch gelöschten Kalk, mit Schwefelblumen innig gemischt, in bestimmtem Verhältnisse vorräthig zu halten und bei Bedarf mittelst kochendem Wasser daraus eine Lösung herzustellen. Das Verhältniss von Kalk und Schwefel ist derart gewählt, dass sich neben unterschwefligsaurem Kalk auch Fünffach-Schwefelcalcium bilden kann. Die Schwefelleber anderer Pharmacopoeen besteht zumeist aus Einfach-Schwefelcalcium.

Darstellung und Verhalten der Calciumsulfurete.

Glüht man ein inniges Gemenge aus gleichen Theilen Schwefel und Kalk in gut verschlossenem Tiegel, so erhält man eine graue oder gelbliche Masse, Kalkschwefelleber, ein Gemenge, das vorzüglich aus Einfachschwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk neben Polysulfureten besteht. Lösungen von Polysulfureten erhält man auch beim Kochen von Kalkhydrat und Wasser mit überschüssigem Schwefel; aus solchen Lösungen jedoch lassen sich reine Polysulfurete des Calciums durch Krystallisation nicht gewinnen, weil mit zunehmender Concentration der Lösung sich das Polysulfuret unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. Dagegen besitzen die Polysulfurete die Neigung, sich mit Calciumoxyd zu Oxysulfureten zu verbinden, die auch krystallisirt erhalten werden können. Beim Einengen solcher Lösungen in Gefässen, welche dem Luftwechsel weniger günstig sind, Kolben oder Retorten, scheidet sich schwefligsaures Calcium ab, später entstehen

Nadeln von goldgelber Farbe, die sich jedoch selbst bei Luftabschluss allmälig zersetzen und auch durch Wasser zersetzt werden; ihre Zusammensetzung ist nicht immer dieselbe; sie enthalten 4 $CaO + CaS_5 + 18$ aq. oder 5 $CaO + CaS_5 + 20$ aq.; auch orangerothe Krystalle aus 3 $CaO + CaS_4 + 12$ aq. wurden dargestellt. Das Präparat der Pharmacopoe ist als Lösung ex tempore zu bereiten, was mit Rücksicht auf die eben erwähnten Eigenschaften gerechtfertigt ist.

Zur Darstellung der Mischung ist nur zu bemerken, dass die zum Kalklöschen vorgeschriebene Wassermenge das Doppelte von der beträgt, die vom Aetzkalk bei Bildung von Kalkhydrat gebunden werden kann, der Zusatz daher vorsichtig geschehen muss, um nicht ein zu feuchtes Kalkhydrat zu erhalten. Es kommt auf die Beschaffenheit des Aetzkalkes an, ob er langsam oder rascher und in Folge dessen unter stärkerer momentaner Erhitzung das Wasser bindet, wobei auch eine grössere Menge Wasserdampf entweichen kann. Das Kochen der Mischung mit Wasser muss unter fleissigem Umrühren stattfinden. Das Eindampfen der so erhaltenen Lösung geschieht zweckmässig in einem Kolben oder in einer Retorte. Der Fortgang der Bildung von Polysulfuret gibt sich an der rothgelben Farbe der Lösung zu erkennen, welche immer gesättigter wird.

Calciumsulfhydrat.

Das Calciumsulfhydrat, Ca (SH_2), wird am besten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalkmilch erhalten, dabei färbt sich die Masse bläulich von dem im Kalk stets vorhandenen Eisen, das in Sulfuret verwandelt wird. Die Umwandlung des Calciumhydroxyds in Hydrosulfid ist indess eine beschränkte, denn sobald die Lösung etwa 70 Gramme im Liter enthält, wirkt Schwefelwasserstoff nicht mehr weiter ein. Durch Eindampfen lassen sich concentrirtere Lösungen nicht erhalten, denn selbst beim Verdampfen unter Luftabschluss scheidet sich schwerlösliches Calciummonosulfaret unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff ab. Suspendirt man letzteres in Zuckerkalklösungen und leitet in die Mischung weiter Schwefelwasserstoff ein, so lassen sich concentrirtere Lösungen des Calciumhydrosulfids darstellen.

Die Lösung des Calciumsulfhydrats schmeckt scharf, bitter und hepatisch, reagirt schwach alkalisch und wirkt schwach ätzend. Behaarte Hautstellen, mit einem Calciumsulfhydrat enthaltendem Brei bestrichen, werden durch Abschaben schon nach wenigen Minuten enthaart. Im Rhusma Turcorum ist diese Verbindung der wirksame Bestandtheil, dasselbe enthält aber auch Auripigment und wird daher dessen Anwendung bedenklich.

Calcium phosphoricum. Phosphorsaures Calcium. $CaHPO_4 + 2 H_2O$.

Mischungsgewicht 172.

Calcium hydrophosphoricum. Hydrocalciumphosphat. Dicalciumphosphat.

Die Bereitungsvorschrift der Pharmacopoe stimmt im Wesentlichen mit der von der ungarischen und von der deutschen Pharmacopoe gegebenen überein, wornach das Präparat in seiner Zusammensetzung sich wesentlich von dem früher officinell gewesenen unterscheidet, wornach es nur aus Zweidrittel phosphorsaurem Calcium, aus Dicalciumphosphat besteht, während nach der früheren Bereitungsvorschrift demselben Tricalciumphosphat beigemengt ist.

Zusammensetzung der Calciumphosphate in ihrer Entstehung.

Entsprechend ihrer dreibasischen Eigenschaft vermag die Orthophosphorsäure und ihre alkalischen Salze durch Umsetzung mit löslichen Kalksalzen vor Allem drei Reihen von Calciumverbindungen zu bilden, in welchen entweder nur der Wasserstoff von einem, oder von zwei, oder von drei Hydroxylen der Phosphorsäure durch Calciumaffinitäten ersetzt ist. Darnach kennt man ein Tricalcium- $Ca_3(PO_4)_2$, ein Dicalcium- $CaHPO_4$ und ein Monocalciumphosphat $CaH_4(PO_4)_2$. Von diesen Calciumverbindungen ist gegenwärtig das Dicalciumphosphat als Arzneimittel in Anwendung, und auf die Gewinnung dieser Verbindung zielen die Darstellungsvorschriften ab.

Zersetzt man lösliche Kalksalze mit zweibasisch phosphorsaurem Natrium, so erhält man je nach dem dabei befolgten Vorgange Kalkphosphate verschiedener

Zusammensetzung. Wird die Lösung des Natriumsalzes in eine neutrale Lösung von Chlorcalcium getröpfelt, so fällt Dicalciumphosphat, jedoch vermengt mit kleinen Mengen Tricalciumphosphat, heraus. Der Niederschlag ist gallertartig amorph. Die Flüssigkeit hat eine saure Reaction angenommen. Durch Auflösen des Niederschlages in wenig schwacher Säure und Erwärmen oder längeres Stehenlassen wird das Salz dicht und krystallinisch erhalten. Nimmt man die Fällung mit durch Essigsäure angesäuertes Dinatriumphosphat vor, so erhält man das Salz gleichfalls krystallinisch.

Bereitung nach der Pharmacopoe.

Auf dieses Verhalten gründet sich die Vorschrift der Pharmacopoe und findet darin ihre Erklärung. Die Mengenverhältnisse von Calciumcarbonat, Chlorwasserstoffsäure und Natriumphosphat sind so gewählt, dass durch Auflösen des Calciumcarbonats in Salzsäure nur Chlorcalcium erhalten werden kann (100 Theile $CaCO_3$ fordern zur Lösung 306 Gewichtstheile concentrirte Salzsäure). Da das Calcium carbonicum praecipitatum der Pharmacopoe eisenhältig ist, so soll behufs Entfernung desselben vor der Fällung die Chlorcalciumlösung mit Chlorwasser und hierauf mit etwas Kalk versetzt werden. Ein Zusatz von wenig Bleichkalk leistet dasselbe. Die vorgeschriebene Menge phosphorsauren Natriums entspricht nahezu dem stöchiometrischen Verhältnisse (100 Theile $CaCO_3$ fordern 338 Theile $Na_2HPO_4 + 12$ aq.). Es ist zweckmässig, die mit Essigsäure versetzte Chlorcalciumlösung gleichfalls warm anzuwenden und die gleichfalls warme Lösung des Natriumphosphates allmälig einzutragen, damit der anfänglich entstandene gallertartige Niederschlag vor der neuen Fällung krystallinisch geworden ist. Man lässt den erhaltenen Niederschlag rasch abtropfen, wäscht ihn dann vollkommen mit kaltem Wasser, bis Silbernitrat vom Waschwasser nicht mehr getrübt wird.

Eigenschaften.

Das Dicalciumphosphat bildet kleine rhombische Tafeln oder ein perlglänzendes krystallinisches Pulver von saurer Reaction, das sein Krystallwasser erst bei 100^0 sehr langsam, rascher im Luftstrome und beim Kochen in Wasser verliert. Bei längerem Kochen mit Wasser wird es in Tri- und Monocalciumphosphat zersetzt. Selbst durch anhaltendes Schütteln mit kaltem Wasser wird das Wasser stark sauer reagirend, das Salz lockert sich auf und wird undeutlich krystallinisch. In Salz- und Salpetersäure, schwerer in Essigsäure ist dasselbe löslich; verdünnte Essigsäure löst es reichlicher als concentrirte. Wässeriges, essigsaures Natrium löst das Salz leichter als Wasser und trübt sich beim Kochen. Alkalien und Alkalisalze entziehen ihm Phosphorsäure. Wird das getrocknete Salz auf Platinblech erhitzt, so verwandelt es sich in pyrophosphorsaures Calcium, das mit Silberlösung sich nicht mehr wie das Salz vor dem Glühen gelb färbt.

Reinheitsproben.

Das Präparat soll sich in verdünnten Säuren ohne Aufbrausen lösen, die salpetersaure Lösung soll erst nach vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak einen rein gelben, im überschüssigen Ammoniak und in Salpetersäure klar löslichen Niederschlag geben, mit Baryumnitrat soll keine Veränderung hervorgerufen und durch Schwefelammonium ein rein weisser Niederschlag von Tricalciumphosphat erhalten werden. Von Chlor dürfen nur geringe Spuren, die eine schwache Trübung verursachen, vorhanden sein. Die deutsche Pharmacopoe stellt auch die Forderung, dass das Salz beim Glühen einen Glühverlust von 25—26 Procent erleide, was so viel bedeutet, dass es seinen vollen Krystallwassergehalt besitze. Da die deutsche Pharmacopoe die Fällung mit siedender Lösung vorschreibt, so wird es nicht leicht sein, dieser Forderung zu genügen. (Vergl. Bd. III, pag. 43.)

Die Prüfung im Marsh'chem Apparate ist geboten, weil das Natriumphosphat arsenhältig sein könnte.

Calcium sulfuricum. Schwefelsaures Calcium. $CaSO_4$.
Calcaria sulfurica usta. Gebrannter Gyps.

Zu arzneilichen Zwecken wird nur der sogenannte gebrannte Gyps, insbesondere in der Chirurgie zu den Gypsverbänden benützt.

Das schwefelsaure Calcium findet sich in der Natur krystallisirt wasserfrei, als Anhydrit, häufiger mit 2 Molecülen Krystallwasser verbunden, in verschiedenen Stufen der Reinheit als Gypsspat, Marienglas, Alabaster, als Gypsstein und Fasergyps vor und wird künstlich durch Fällung nicht zu verdünnter Lösungen von Calciumsalzen, durch Sulfate oder freie Schwefelsäure erhalten. Der wasserhältige Gyps löst sich bei 15° in ungefähr 400 Theilen Wasser. Die gesättigte, auch als Reagens benützte Lösung — das Gypswasser — trübt sich beim Kochen und wird durch Alkohol vollständig gefällt. Die Gegenwart von Säure und einigen Salzen, Chlornatrium, Salmiak, erhöht die Löslichkeit des Gypses in Wasser. Der gepulverte Gyps verliert, wenngleich langsam, doch vollständig sein Wasser bei 100°, rascher bei 150—200°. Nur bis zu diesen Temperaturen erhitzt, besitzt der entwässerte, gebrannte Gyps die Eigenschaft, rasch das Wasser, wenn er damit zu einem Brei angerührt ist, wieder anzuziehen und zu erhärten. Das Mischungsverhältniss von Gyps und Wasser ist 2 : 1.

Cuprum sulfuricum. Schwefelsaures Kupfer. $CuSO_4 + 5$ aq.
Mischungsgewicht 249.
Sulfas cupri, Vitriolum cupri. Kupfervitriol.

Der Kupfervitriol des Handels wird je nach den zur Verfügung stehenden Materialien in verschiedener Weise gewonnen. Er enthält aber gewöhnlich kleine Mengen von Eisenvitriol, mitunter auch Zink-Magnesium-Calciumsulfate.

Gewinnung. Man gewinnt den Kupfervitriol aus Cementwässern, aus abgerösteten, schwefelhältigen Kupfererzen, durch Auslaugen der Röstrückstände mit Schwefelsäure, aus den bei der Kupfergewinnung sich ergebenden Abfällen, Kupferhammerschlag, aus unreinen Kupfersorten, in Münzstätten bei der Scheidung von Gold- und Silber mittelst Schwefelsäure und Ausfällen des Silbers aus der schwefelsauren Lösung durch eingelegte Kupferplatten.

Die bessere Beschaffenheit des rohen Kupfervitriols gibt sich durch die gute Ausbildung der Krystalle, ihre rein blaue, nicht in Grün neigende Farbe, ihre vollständige Löslichkeit in 3 Theilen Wasser, sowie daran zu erkennen, dass die wässerige Lösung mit überschüssigem Ammoniak eine tiefblaue Flüssigkeit liefert, aus der auch nach längerem Stehen keine flockigen, rostbraunen Niederschläge (von Eisen- und Mangansulfat verursacht) sich absetzen.

Reindarstellung. Um aus der Handelswaare ein reines Kupfersulfat zu erhalten, benützt man einen von Zink-, Magnesium- und Calciumverbindungen freien Kupfervitriol, lässt ihn an einem warmem Orte zu Pulver zerfallen, durchfeuchtet dieses mit verdünnter Salpetersäure und erhitzt sodann die Masse in einem Tiegel kurze Zeit, bis nahe zum Glühen. Die erkaltete Masse zieht man mit heissem Wasser aus, nachdem man sich vorher an einer in heissem Wasser gelösten und abfiltrirten Probe überzeugt hat, dass dieselbe wenige Tropfen der zehntelnormalen Kaliumpermanganatlösung nicht mehr entfärbt. Der heiss filtrirte wässerige Auszug wird mit Schwefelsäure angesäuert und durch Erkalten zum Krystallisiren gebracht. Die Ausfällung des Eisens aus Kupfervitriollösungen lässt sich, wenn das Eisen in Oxyd verwandelt ist, auch auf nassem Wege durch frisch gefälltes Kupferoxyd bewerkstelligen, nur muss letzteres vollkommen ausgewaschen und alkalifrei sein, weil sonst das gebildete schwefelsaure Alkali zugleich mit dem Kupfervitriol auskrystallisiren würde.

Eigenschaften. Der Kupfervitriol krystallisirt mit 5 Molecülen Wasser. Die Sulfate des Zinks, Eisens, Magnesiums, auch des Nickels und Cobalts binden gewöhnlich 7 Molecüle Wasser. Sind von diesen Sulfaten welche in der Kupfervitriollösung enthalten, so

scheiden sich isomorphe Mischungen von Kupfersulfat mit den genannten Sulfaten aus, und zwar, wenn das Kupfersalz überwiegend ist, in Formen desselben mit 5 Molecülen Wasser; ist dagegen ein Ueberschuss anderer Salze vorhanden, so resultiren rhombische Krystalle von der Form der letzteren mit 7 Molecülen Wasser. Ob dieses Verhaltens lassen sich auch durch Umkrystallisiren von diesen Metallen freie Kupfervitriolkrystalle nicht erhalten.

Der Kupfervitriol bildet durchsichtige, tief blaue, gut ausgebildete Krystalle des triklinen Systems, die an der Luft nur sehr schwach und oberflächlich verwittern, die sich in $2^1/_2$ Theilen kaltem, in mehr als $^1/_2$ Theile heissem Wasser lösen, sauer reagiren und widrig herbe schmecken, schwach ätzend wirken. Die gesättigteren wässerigen Lösungen des Kupfervitriols verlieren auf Zusatz von Salzsäure oder Chloriden ihre blaue Farbe und werden grün, namentlich in der Wärme; Zusatz von viel Wasser macht die Flüssigkeit wieder blau.

In wässerigem Alkohol ist das Kupfersulfat wenig, in absolutem Alkohol unlöslich. Nach längerem Verweilen neben concentrirter Schwefelsäure und beim Erwärmen bis 100° gibt der Vitriol Wasser ab und geht in $CuSO_4 + H_2O$ über. Das letzte Molecül Wasser wird erst beim Erhitzen bis 200° entfernt. Der vollständig entwässerte Vitriol ist weiss, zieht aber sehr leicht Wasser an und färbt sich dadurch wieder blau. Man benützt dieses Verhalten, um z. B. die letzten Reste Wasser einem concentrirten Alkohol zu entziehen und zum Nachweise kleiner Wassermengen in organischen Flüssigkeiten, wenn der entwässerte Kupfervitriol darin nicht löslich ist. Enthalten sie Wasser, so färbt sich derselbe blau. Lässt man in geschlossenen Gefässen concentrirte Schwefelsäure auf Kupfer einwirken, so entstehen allmälig farblose Krystalle des wasserfreien Sulfats.

Basische Salze von verschiedener Zusammensetzung erhält man durch Digestion der wässerigen Lösung des normalen Salzes mit Kupferoxyd oder Carbonat, auch wenn man die Lösungen mit ungenügenden Mengen Kalium- oder Natriumhydroxyd versetzt.

Concentrirte Salzsäure löst den Kupfervitriol zu einer grünen Flüssigkeit, aus der unter Freiwerden von Schwefelsäure Kupferchlorid auskrystallisirt, $CuCl_2, 2\,H_2O$. Gepulvertes Kupfersulfat, sowohl wasserfreies wie wasserhältiges, absorbirt aus Gasgemengen 2 Molecüle Chlorwasserstoff.

Prüfung auf Reinheit.

Die Pharmacopoe fordert neben der Identitätsprüfung (nach Bd. III, pag. 62) nichts weiter, als dass die wässerige, mit Salzsäure angesäuerte Lösung nach der Sättigung mit Schwefelwasserstoff ein Filtrat liefert, welches, ohne Rückstand zu lassen, verdampft. In der That sind damit die gewöhnlichen Verunreinigungen, die im käuflichen Kupfervitriol vorkommen, insgesammt ausgeschlossen, da durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen nur neben Kupfer noch Blei (dessen Anwesenheit im Sulfate kaum vorkommen kann), Silber, Quecksilber, Wismuth, Cadmium Antimon und Arsen gefällt, alle anderen Metalle aber nicht ausgeschieden werden. Der beim Verdampfen etwa gebliebene Rückstand wäre nach den Regeln der qualitativen Analyse näher zu untersuchen. Ebenso wäre der Schwefelwasserstoffniederschlag auf die darin möglicherweise vorkommenden Metalle zu prüfen.

In arzneilicher Anwendung stehen auch folgende Kupferverbindungen.

Das Cuprum sulfuricum ammoniacale. Man stellt es gewöhnlich dar, indem 1 Theil Kupfervitriol, in 3 Theilen Ammoniakflüssigkeit gelöst, nach einigem Stehen über Asbest filtrirt und mit 6 Theilen Alkohol gemischt wird. Es fällt ein tiefblauer, krystallinischer Niederschlag, der aus $CuSO_4 + 4\,NH_3 + H_2O$ besteht, nieder, der auf einem Filter gesammelt, abgepresst und zwischen Fliesspapier getrocknet wird. Er ist wohl verschlossen im Dunkeln zu bewahren, indem er an der Luft alsbald in basisches Sulfat unter Abgabe von Ammoniak und Wasser übergeht. Er löst sich in $1^1/_2$ Theilen Wasser zu einer tiefblauen, alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf, welche durch Zusatz von viel Wasser unter Abscheidung von basischem Kupfersulfat getrübt wird.

Essigsaure Kupfersalze.

Cuprum aceticum. Essigsaures Kupfer, krystallisirter Grünspan $(CH_3COO)_2Cu + H_2O$ oder $5\,H_2O$. Die Essigsäure bildet mit Kupfer ein normales und mehrere basische Salze, die insgesammt mit dem Namen Grünspan bezeichnet werden. Die basischen Salze entstehen beim Behandeln von Kupferoxyden oder Kupfercarbonat mit einer zur vollen Neutralisation ungenügenden Menge Essigsäure, ferner bei Berührung von Kupfer mit Essigsäure unter Zutritt von Luft, sowie beim Auflösen von Kupferhydroxyd in der wässerigen Lösung des normalen Salzes. Von diesen basischen essigsauren Kupfersalzen sind drei näher unterschieden. Das eine kann als Verbindung gleicher Molecüle von neutralem und einfach basischem Acetat aufgefasst werden und enthält 4 Molecüle Essigsäure, 2 Atome Kupfer und 1 Molecül Kupferoxyd, CuO, neben 6 Molecülen Wasser $(C_2H_3O_2)_2Cu + (C_2H_3O_2)_2Cu + CuO + 6$ aq. Man bezeichnet es als halbbasisches Kupferacetat. Das zweite Salz, das einfach basische oder halbessigsaure Kupfer, besteht aus gleichen Molecülen normalem Acetat und Kupferoxyd, $(C_2H_3O_2)_2Cu + CuO + 6$ aq.; es bildet den Hauptbestandtheil des blauen Grünspans. Das dritte Salz enthält auf 1 Molecül des normalen Salzes 2 Molecüle CuO, ist also zweifach basisches Kupferacetat, $(C_2H_3O_2)_2Cu + 2\,CuO + 6$ aq., und ist Bestandtheil des grünen Grünspans, der auch das erste Salz beigemengt enthält.

Das normale, neutrale essigsaure Kupfer wird durch Erhitzen bis zum Kochen aus 1 Theile Grünspan, 5 Theilen Wasser und 1 Theile 30 procentiger Essigsäure erhalten. Man setzt der Mischung noch so viel Essigsäure zu, bis das basische Salz vollständig gelöst ist. Die filtrirte Flüssigkeit gibt beim Erkalten dunkelblaue, monocline Krystalle, die an der Luft oberflächlich verwittern und sich mit blaugrünem Pulver bedecken. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen sie sich in 14—15, bei 100° in 8 Theilen Wasser. In Alkohol löst sich das Salz, namentlich bei Zusatz einer geringen Menge Essigsäure. Beim Erhitzen auf 240—260° erhält man (seinerzeit Kupferspiritus genannte) Essigsäure, die kupferhältig ist. Bei 270° verflüchtigen sich weisse Flocken, die aus Kupferoxydulacetat bestehen; über 300° findet vollständige Zersetzung statt. Unter den flüchtigen Producten findet sich Aceton. Beim Kochen verdünnter Lösungen scheiden sich allmälig hellblaue, mikroskopische Nadeln von zweifach basischem Kupferacetat aus. Concentrirte, etwas freie Essigsäure enthaltende wässerige Lösungen bilden in der Kälte Krystalle, welche 3 Molecüle Wasser enthalten, die aber schon bei 30° in gewöhnliches Acetat zerfallen.

Der blaue Grünspan wird insbesondere in Weinländern bereitet, indem man Kupferbleche mit den der sauren Gährung unterliegenden Weintrestern in Berührung bringt. Die vom Kupfer abgekratzte Grünspanschichte wird mit wenig Wasser in Formen (Würfel oder Kugeln) geknetet, in den Handel gebracht. Dessen Hauptbestandtheil, einfach basisches Acetat, bildet blaue Krystallschuppen, die verwittern, in Folge dessen eine grüne Farbe annehmen. Mit Wasser angerührt, schwillt er auf, zerfällt in ein blaues, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver von zweibasischem Acetat, während halbbasisches in Lösung geht. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser zerfallen diese basischen Verbindungen schliesslich in Essigsäure und in braunschwarzes Kupferhydroxyd, $(HO)_2Cu_3O_2$.

Der grüne Grünspan besteht aus wenig zweifachbasischem und viel halbbasischem Kupferacetat und kann durch Ausziehen mit kaltem Wasser in diese Bestandtheile zerlegt werden. In seinem sonstigen Verhalten zeigt er von den vorgenannten Acetaten keine Verschiedenheit. Beim Auflösen in verdünnten Säuren soll der ungelöste Rückstand nicht mehr als 5 Procent betragen. Das Schweinfurter Grün besteht wesentlich aus essigsaurem und metaarsenigsaurem Kupfer.

Kohlensaures Kupfer.

Cuprum carbonicum, kohlensaures Kupfer. Man kennt nur basische Kupfercarbonate. In der Natur kommt das eine, aus $CuCO_3 + Cu(OH)_2$ bestehend, als Malachit vor und ist gras- bis smaragdgrün. Das andere, aus $2\,CuCO_3 + Cu(OH)_2$ zusammengesetzt, stellt die Kupferlasur dar, ist lasurblau. Auf nassem Wege stellt man die Verbindung $CuCO_3 + Cu(OH)_2 +$ aq. dar, indem man Kupfer-

vitriollösung in der Kälte in eine Lösung von Natriumcarbonat einträgt; wird der Niederschlag erwärmt, oder lässt man ihn länger stehen, so nimmt er die Zusammensetzung des Malachits an und stellt ein blaugrünes, geruchloses, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver dar, das sich in Ammoniak mit tief lasurblauer Farbe löst, beim längeren Kochen mit Wasser, rascher beim Erhitzen, unter Abgabe von Kohlensäure in CuO übergeht. In Säuren, selbst in Kohlensäure, jedoch in geringer Menge, löst sich dasselbe auf.

Cuprum oxydatum, Kupferoxyd. Das wasserfreie Kupferoxyd wird aus dem Carbonat oder Nitrat durch Erhitzen in einem Tiegel bis zur schwachen Rothgluth erhalten. Beim Nitrate ist das Erhitzen so lange fortzusetzen, als sich noch irgend eine Entwicklung saurer Dämpfe bemerklich macht, beim Carbonat, bis eine in Schwefelsäure eingetragene Probe kein Aufbrausen erzeugt. Auf nassem Wege erhält man ein Kupferoxyd von der Zusammensetzung $3\,CuO + H_2O = (HO)_2Cu_3O_2$, wenn in eine im Sieden erhaltene, verdünnte Natronlauge eine heisse Lösung von Kupfersulfat eingetragen wird, so lange noch die Mischung alkalisch reagirt. Der erhaltene Niederschlag muss mehrere Male mit Wasser ausgekocht werden, damit er nicht alkalihältig bleibt. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, behält er die angegebene Zusammensetzung, bei 100° wird er in $(HO)_2Cu_6O_5$ verwandelt. Durch schwaches Glühen wird er vollständig entwässert. Kupferoxyd.

Das Kupferhydroxyd, $Cu(OH)_2$, wird als hellblauer, voluminöser Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung eines Kupfersalzes mit kalter Natronlauge fällt. Dessen Lösung in Ammoniak dient zum Auflösen der Cellulose.

Die Verbindungen des Kupfers kennzeichnen sich zunächst durch die intensiv blaue Farbe, mit der sie vom Ammoniak und von kohlensauren Ammoniumlösungen aufgenommen werden. Ebenso sind die mit Wasser krystallisirenden Salze insgesammt blau oder grün gefärbt; auch ertheilen sie der nicht leuchtenden Flamme eine grüne, die Halogenverbindungen des Kupfers eine blaue Färbung. Durch Schwefelwasserstoff werden Kupferlösungen, ob sie sauer oder alkalisch reagiren, schwarz gefällt. Der Niederschlag, CuS, löst sich spurenweise in gelbem Schwefelammonium leicht und vollständig, unter Zersetzung jedoch in Cyankalium; die Lösung enthält $CuCy_2 + 2\,KCy$ und ist durch Schwefelwasserstoff nicht mehr fällbar. Aetzalkalien scheiden Kupferoxydhydrat aus den Kupfersalzen nur dann ab, wenn Zucker, Weinsäure und verschiedene andere Substanzen nicht vorhanden sind. Reactionen auf Kupfersalze.

Ein äusserst empfindliches Reagens auf Kupferlösungen ist das Ferrocyankalium, welches in sauren Lösungen braunrothes Ferrocyankupfer, $Cu_2Fe(Cy)_6$, fällt, das in Salzsäure unlöslich, in Ammoniak löslich ist.

Metallisch gefällt wird das Kupfer aus seinen Lösungen bei Gegenwart von Salzsäure durch Zink und Eisen. Bringt man die verdünnteste Kupferlösung in ein Platinschälchen, legt in dasselbe einige Körnchen Zink und säuert man mit Salzsäure an, so bedeckt sich alsbald das Schälchen mit einem kupferrothen Ueberzug.

Um Kupfer in Nahrungs- und Genussmitteln, in Extracten, Latwergen u. dergl. nachzuweisen, genügt es, wenn Flüssigkeiten vorliegen, dieselben unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure auf ein kleineres Volum zu verdampfen und dann mit den vorgenannten Reagentien zu prüfen, wobei insbesondere auf die metallische Ausscheidung durch Zink oder blank gescheuerte Eisenstäbchen, die in die Flüssigkeit eingelegt werden, Gewicht zu legen ist, weil durch die elementare Ausscheidung des Kupfers der Nachweis einwurfsfrei geliefert wird. Nachweis des Kupfers in Nahrungsmitteln etc.

Sind consistentere Untersuchungsobjecte zu prüfen, so verwandelt man dieselben mit Wasser unter Zerreiben in einen homogenen, dünnen Brei, dem man etwas Salzsäure und dann einige Kryställchen chlorsaures Kalium zusetzt und erwärmt, bis kein Chlorgeruch wahrgenommen wird. Hierauf stellt man einen blanken Eisenstab in die halbflüssige Masse; derselbe beschlägt sich innerhalb weniger Stunden mit Kupfer. Bei kleineren Mengen nehme man die Prüfung im Platinschälchen vor.

Liegen feste organische Substanzen zur Prüfung vor, so führt man dieselben nach gehöriger Zerkleinerung in der Art, wie bei Arsenuntersuchungen (vergl. pag. 275) vorgegangen wird, durch Oxydation mit heisser Lösung von chlorsaurem Kalium, das in den mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure angerührten Brei eingetragen wird, in verflüssigte Form über und leitet in die klar filtrirte, von Chlor befreite Lösung Schwefelwasserstoff ein. Der erhaltene Niederschlag wird mit schwefelwasserstoffhältigem Wasser gewaschen, dann in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft. Der bei Anwesenheit von Kupfer mehr oder minder blau gefärbte Rückstand wird dann zum weiteren Nachweis benützt.

Quantitativ wird das Kupfer entweder als Schwefelkupfer oder als Kupferoxyd bestimmt.

Ferrum. Eisen und dessen arzneiliche Präparate.
Ferrum pulveratum. Eisenpulver. Ferrum reductum. Reducirtes Eisen. Fe.

Atomgewicht 56.

Nach Vorschrift der Pharmacopoe ist das Eisen in zweierlei Formen, als Ferrum pulveratum und reductum, in den Apotheken zu halten.

Ferrum pulveratum. Das gepulverte Eisen wird aus Schmiedeeisen fabriksmässig derart hergestellt, dass man durch Wasserkraft grössere Feilen auf entgegengerückte Eisenstäbe wirken lässt. Die dabei abfallenden Feilspäne werden in Stahlmörsern zerstampft, dann der Einwirkung eines Gebläses ausgesetzt, welches das feinste Pulver in einen Schlot führt, der in seiner unteren Hälfte in mehrere Querfächer getheilt ist; das allerfeinste Pulver sammelt sich in den oberen Fächern an, die gröberen Antheile bleiben in den unteren Fächern und werden wieder der Stampfe überliefert. Das feinste Pulver wird durch Beuteln von eingemengten gröberen Theilchen abgeschieden. Das als Materiale dienende Schmiedeeisen enthält immer noch Spuren von Schwefel, Kohle, mitunter auch Phosphor und Arsen. Löst man dasselbe in Salz- oder Schwefelsäure, so zeigt das entweichende Gas einen unangenehmen Geruch von Kohlenwasserstoffen, färbt, wenn Schwefelwasserstoff beigemengt ist, mit Bleiessig durchtränktes Papier, durch welches man das Gas streichen lässt, je nach der Menge mehr oder weniger dunkelbraun und scheidet, wenn Arsen- oder Phosphorwasserstoffgas vorhanden sind, beim Durchleiten durch eine Silberlösung Silber als schwarzen Niederschlag ab, während in der Flüssigkeit arsenige und Phosphorsäure gelöst sind.

Die an die Reinheit des Präparates gestellten Forderungen der Pharmacopoe (vergl. Bd. III, pag. 85) schliessen die Anwesenheit durch Schwefelwasserstoff fällbarer anderer Metalle, insbesondere Blei, Kupfer, Zink, die in der gewöhnlichen Eisenfeile sich vorfinden, ferner Schwefel und Arsen als unzulässig aus.

Ferrum reductum. Das reducirte Eisen wird durch Glühen der Eisenoxyde oder ihrer mit flüchtigen Säuren gebildeten Salze, insbesondere des oxalsauren Eisens, im Wasserstoffstrome dargestellt. Am besten eignet sich das aus Eisenchlorid durch Ammoniak gefällte Oxyd, welches auf's Sorgfältigste gewaschen werden muss.

Das Eisenoxyd oder das Oxalat wird in dünner Schichte in einem Porzellan- oder Chamotterohr oder in einer eisernen Röhre erhitzt und Wasserstoff darüber geleitet. Letzterer muss sorgfältigst gereinigt und getrocknet zu dem Ende durch mehrere nicht zu verdünnte Lösungen von übermangansaurem Kalium enthaltende Waschflaschen und dann durch mit in Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücken beschickte U-förmige Röhren, deren letzter Schenkel Aetzkalistücke enthält, geleitet werden.

Die Beschaffenheit des reducirten Eisens hängt insbesondere von der Art ab, wie die Reduction des Oxyds durchgeführt wird. Die Einwirkung des Wasserstoffs beginnt bei 280—300°. Hiebei erfolgt die Reduction zu Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4; dieses wird bei etwa 400°, rascher bei noch höherer Temperatur, in metallisches

Eisen verwandelt. So gewonnen, ist das Präparat noch pyrophorisch; es verglimmt, an die Luft gebracht, zu Oxyd. Lässt man bis nahe zur schwachen Rothgluth erhitztes Eisen im Wasserstoffstrome erkalten, so verliert es seine pyrophorische Eigenschaft. Wurde die Hitze bis zur Rothgluth gesteigert, so schweissen die einzelnen Eisenmolecüle zusammen, das Präparat geht in einen dichteren Zustand über und wird weniger verdaulich. Eine völlige Reduction des Eisenoxyds ist nur bei langer Dauer der Einwirkung des Wasserstoffs auf erhitztes Eisen erreichbar; es enthält zumeist Eisenoxyduloxyd, und zwar in einem von Säuren schwer angreifbaren Zustande. Eine je dunklerschwarze Färbung das Präparat zeigt, desto unvollständiger ist dasselbe reducirt. Das oxydfreiere Eisen zeigt eine mehr stahlgraue, matte Farbe, ist geschmack- und geruchlos und verglimmt, an der Luft erhitzt, rascher, als das gepulverte Eisen zu Oxyduloxyd.

Die Güte des Präparates ergibt sich aus der grauen Farbe; schwarzgrau oder schwarz gefärbte Präparate sind zu verwerfen. Mit verdünnter Salzsäure soll es sich unter Entwicklung von geruchlosem Wasserstoff leicht und vollständig lösen. Das entwickelte Gas darf auf Blei und Silberpapier nicht reagiren; ausser Eisen darf kein anderes Metall in der salzsauren Lösung nachzuweisen sein. Da die Herstelluug von reinem Eisenoxyd keinen Schwierigkeiten unterliegt, so ist es völlig gerechtfertigt, an das reducirte Eisen weitaus strengere Anforderungen betreffs der Reinheit zu stellen, als an das gepulverte Eisen, dessen absolut reine Darstellung nur auf grossen Umwegen erreichbar wäre. Der allfällige Gehalt an Eisenoxyduloxyd liesse sich auch quantitativ ermitteln, indem man 1 Gramm des zu prüfenden Eisens in einer mit Glasstopfen verschliessbaren Flasche mit 25 Grammen Eisenchloridlösung übergiesst und die Mischung eine halbe Stunde lang unter öfterem Umschütteln sich selbst überlässt. Hiebei bildet sich aus dem metallischen Eisen Eisenchlorür, $Fe_2Cl_6 + Fe = 3 FeCl_2$, während das Eisenoxyduloxyd ungelöst bleibt. Nach Verdünnung mit Wasser wird letzteres auf dem Filter gesammelt, mit Wasser, zuletzt mit Alkohol gewaschen und dann dem Gewichte nach bestimmt. Prüfung.

Die Pharmacopoe schreibt die quantitative Bestimmung des Eisens im Präparate vor, fixirt dessen Gehalt auf 99 Procent, wornach die unter völliger Abhaltung der Luft aus 0·200 Gramm des Präparates hergestellte Lösung 35·3 Cubikcentimeter der zehntelnormalen Permanganatlösung erfordern soll, bis eine deutliche rothe Färbung der Flüssigkeit eintritt. Da jedes Cubikcentimeter Permanganatlösung 0·0056 Gramm Eisen anzeigt, so oxydiren 35·3 Cubikcentimeter derselben $(0{\cdot}0056 \times 35{\cdot}3) = 0{\cdot}19768$ Gramm Eisen, welche die der Probe unterworfenen 0·200 Gramme des Präparates enthalten müssen. Die beste in Verkehr gebrachte Handelswaare enthält 90 Procent.

Ob eine Verfälschung dieses Präparates mit dem als Nebenproduct bei der Bereitung des Cyankaliums aus dem gelben Blutlaugensalze abfallenden, fein vertheilten Eisen vorkommt, mag dahingestellt bleiben. Ein solches Präparat würde sich durch Ausscheidung von Kohle und Entwicklung stinkenden Kohlenwasserstoffes verrathen und beim Auslaugen mit Wasser eine Flüssigkeit geben, die. mit Kalilauge und Eisenoxyduloxydlösung erwärmt, nach dem Auflösen des Niederschlages Berlinerblau abscheidet.

Ferrum carbonicum saccharatum. Verzuckertes kohlensaures Eisen.

Für die Darstellung dieses Präparates ist die Bereitungsvorschrift der Editio VI beibehalten und nur insoferne abgeändert worden, dass ausdrücklich gefordert wird, das Auswaschen des Niederschlages habe so lange zu geschehen, bis das Waschwasser mit Baryumnitratlösung kaum mehr getrübt wird und dass die Zuckermenge auf 200 Gramme normirt ist, während die alte Vorschrift die dem Gewichte des Niederschlages gleiche Menge vorschrieb. Die theoretische Ausbeute an kohlensaurem Eisen beträgt 41·7 Procente, des zur Fällung benützten Eisenvitriols. $FeSO_4 + 7$ aq.

= 278 Gewichtstheile entsprechen $FeCO_3$ 116 Gewichtstheilen = (100 : x = 41·7), somit geben 250 Eisenvitriol, die nach Vorschrift der Pharmacopoe zur Darstellung zu verwenden sind, 104·2 Gramme Eisencarbonat, die indess nicht erhalten werden, weil kein normales, sondern ein basisches Carbonat gefällt wird. Es beträgt also im neuen Präparat der Gehalt an Eisencarbonat etwa 34 Procent, während nach der älteren Vorschrift selbst dann, wenn der feuchte Niederschlag 50 Procent Wasser zurückgehalten haben sollte, was bei starker Pressung, die vorgeschrieben war, kaum erreichbar wäre, derselbe 33 Procent Carbonat enthält, in der Regel also carbonatreicher sein musste.

Darstellung. Das Verfahren bedarf weniger Erläuterungen. Die heisse Fällung bezweckt die dichtere Beschaffenheit und darnach raschere Abscheidung des Niederschlags, der Honigzusatz zur alkalischen Flüssigkeit hindert die Sauerstoffaufnahme seitens des Niederschlages, indem alkalische Zuckerlösungen Eisenoxyd zu Oxydul reduciren. Der Zusatz von Weingeist hindert das selbst beim Eintragen des gepulverten Eisenvitriols noch immer sehr heftige Auf-, beziehungsweise Ueberschäumen. Das Ausfüllen des Kolbens mit kochendem Wasser bezweckt, die oxydirende Einwirkung der Luft während der Klärung der Lösung fernzuhalten. Der Zuckerzusatz soll die bessere Haltbarkeit des Präparates sowohl während des Austrocknens, als während der Aufbewahrung sichern.

Die deutsche Pharmacopoe lässt in eine Flasche, welche Natriumbicarbonat in warmem Wasser gelöst enthält, die kochende, heisse Lösung des Eisenvitriols mittelst Filtration zufliessen. Dadurch wird allerdings durch die Kohlensäure die Oxydation des Niederschlags in der Flasche abgehalten, die der Eisenvitriollösung aber auf dem Filter nicht gehindert. Die Flasche muss im Verhältnisse zur Menge der Bicarbonatlösung sehr geräumig sein, da die Entwicklung der Kohlensäure bei rascherem Ablaufen des Filtrats eine sehr reichliche ist. Die Zuckermenge ist zur Menge Eisenvitriol im Verhältnisse von 40 : 50 normirt und hat aus 10 Theilen Milchzucker und 30 Theilen Rohrzucker zu bestehen. Das Präparat soll in 100 Theilen 10 Theile Eisen enthalten, was 20 Theilen $FeCO_3$ entsprechen würde.

Das kohlensaure Eisenoxydul ist in ganz unverändertem Zustande, wie es durch Eigenschaften. Fällung eines reinen Eisenoxydulsalzes erhalten wird, ein amorpher weisser Niederschlag, der sich aber sehr rasch durch Sauerstoffaufnahme schmutziggrün, dann braun färbt, indem er in Eisenoxydhydrat übergeht. Auch die in der Natur vorkommende Verbindung — der Spatheisenstein — verwandelt sich in feuchter Luft in braunes Hydroxyd. In kohlensäurereichen Wässern ist das Eisencarbonat nicht unerheblich löslich.

Das zuckerhältige Präparat ist nicht reines Eisencarbonat, indem es sich theilweise in Eisenoxyduloxyd und Oxyd verändert. Dessen Farbe ist daher nicht rein weiss, sondern grünlich grau, der Geschmack süsslich, schwach eisenhaft. Beim Uebergiessen mit Salzsäure löst es sich unter lebhaftem Aufbrausen vollständig zu einer gelblichen Flüssigkeit.

Nach Vorschrift der Pharmacopoe soll dasselbe frei von durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen sein, muss auf einen Arsengehalt im Marsh'schen Apparate geprüft werden (vergl. pag. 268) und darf nur geringe Spuren Schwefelsäure enthalten, die erst nach einiger Zeit durch Baryumnitrat angezeigt werden. 1 Gramm des Präparates soll nach dem Glühen nicht weniger als 0·220 Gramm Fe_2O_3 als Rückstand lassen, der 15·3 Procent metallischem Eisen entspricht.

Ferrum citricum ammoniatum. Citronsaures Eisenammonium. Ferrum citricum cum ammonio citrico. Ferriammonium-Citrat.

Für dieses allerdings eine sehr beschränkte arzneiliche Verwendung findende Präparat gibt die Pharmacopoe keine Bereitungsvorschrift; es besitzt je nach der Darstellung keine übereinstimmenden Eigenschaften. Ob dasselbe eine Doppelverbindung

aus Ferri- und Ammoniumcitrat sei oder aber, ob es aus einem anderen, vielleicht nur mit Ammoniumcitrat gemengten Ferriammonium-Doppelsalz besteht, ist unentschieden.

Ferricitrat nimmt unter Erhitzung reichlich Ammoniak auf; das hiebei entstehende lösliche Product lässt sich nicht in gut charakterisirter Form darstellen. Dampft man die Lösung bei 60—80° zur Syrupconsistenz ein, setzt nach dem Erkalten Ammoniak zu und bringt die Flüssigkeit, in dünnen Schichten ausgebreitet, in gelinder Wärme zur Trockene, so erhält man rothe Schuppen, die sich auch im kalten Wasser sehr leicht lösen. Da aus einer Lösung von Ferricitrat Eisenhydroxyd durch Ammoniak nicht gefällt wird und die geringste Menge Ammoniak hinreicht, um das Ferricitrat in Lösung zu bringen, so kann das Präparat in verschiedener Art erhalten werden. Entweder setzt man einfach dem citronsauren Eisenoxyd Ammoniak zu oder man wendet einen Ueberschuss von Citronsäure an, so dass reichlichere Mengen Ammoniumcitrat entstehen. Bei voller Neutralisirung bildet sich während des Abdampfens das zerfliessliche Ammoniumsalz, $C_6H_6(NH_4)_2O_7$, lässt man aber die Citronsäure vorwalten, das beständigere $C_6H_7(NH_4)O_7$. Es ist also zu empfehlen, bei Darstellung des Präparates das Ferricitrat in zwei Hälften zu theilen und, nachdem die eine Hälfte mit Ammoniak neutralisirt ist, die andere wieder zuzusetzen. Entstehungsarten.

Das Präparat stellt eine gelbbraune, amorphe, hygroskopische, aus durchscheinenden Blättchen gebildete Masse dar, die sich im Wasser zu einer gelbbraunen Flüssigkeit von milde salzigem, eisenartigem Geschmacke löst. Es enthält etwa 21 Procent Fe_2O_3.

Das citronsaure Eisenoxyd, Ferricitrat, $(C_6H_5O_7)_2Fe_2 + 6$ aq., wird erhalten, wenn sorgfältig gewaschenes, noch feuchtes Eisenhyroxyd in eine Lösung von 29 Theilen Citronsäure in 100 Theile Wasser eingetragen und so lange bei einer 60° Wärme nicht übersteigenden Temperatur digerirt wird, bis die Lösung des Eisenhydroxyds nahezu vollständig erfolgt ist. Die hiezu erforderliche Menge beträgt 14·7 Theile auf 29 Theile Citronsäure. Die filtrirte, bei 60° zur Syrupconsistenz verdampfte Lösung wird, auf Glasplatten gestrichen, bei der gleichen Temperatur getrocknet. Ferricitrat.

Das Ferricitrat bildet braunrothe, durchscheinende, amorphe Schüppchen, die sich langsam in kaltem, schneller in heissem Wasser lösen. Die gelbgefärbte Lösung reagirt schwach sauer und schmeckt schwach eisenartig. Ein Zusatz von wenig Citronsäure oder Ammoniak beschleunigt die Auflösung des Präparates. Bei längerer Aufbewahrung, namentlich im Lichte, findet eine Zersetzung auf Kosten der Citronsäure statt, wobei das Ferricitrat in Ferrocitrat reducirt wird. Aetzalkalien fällen aus der Ferricitratlösung Eisenhydroxyd, Ferrocyankalium Berlinerblau. Der Eisenoxydgehalt beträgt in diesem Präparate 26—27 Procent.

In Betreff der Prüfung wird auf Bd. III, pag. 82, verwiesen.

Ferrum hydroxydatum dialysatum liquidum.
Flüssiges dialysirtes Eisenhydroxyd.

Von den verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Eisens ist in der neuen Pharmacopoe nur das dialysirte Eisenhydroxyd aufgenommen mit der ausdrücklichen Bestimmung, dass dasselbe auf dem Wege der Dialyse dargestellt sein soll, womit die Präparate, welche mit Umgehung der Dialyse durch Sättigung des Eisenchlorids mit Eisenhydroxyd dargestellt werden, ausgeschlossen sind.

Behufs Darstellung des dialysirten Eisenhydroxyds wird entweder 1 Theil krystallisirten Eisenchlorids in 4 Theilen Wasser gelöst unter beständigem Umrühren mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, oder mit Ammoniakflüssigkeit so lange versetzt, als der entstandene Niederschlag sich wieder löst. Oder aber man trägt in eine Eisenchloridlösung so viel frisch gefälltes Eisenhydroxyd ein, als dieselbe aufzunehmen vermag. Die klare Lösung wird auf den Dialysator (vergl. pag. 83) Bereitung.

gebracht. Das Wasser des äusseren Gefässes ist von Zeit zu Zeit zu erneuern und, nachdem es kaum mehr gelblich gefärbt erscheint, zu prüfen, ob durch salpetersaures Silber noch eine Chlorfällung in demselben hervorgebracht wird. Ist dies nicht mehr der Fall, so ist die Dialyse beendet (8—12 Tage bei täglich zweimaligem Wasserwechsel). Die im Dialysator zurückgebliebene Eisenlösung wird auf ihren Eisengehalt geprüft und darnach, sei es durch Zusatz von Wasser oder durch vorsichtiges Eindampfen, den Forderungen der Pharmacopoe entsprechend hergestellt.

In Ermanglung eines Dialysators kann auch eine thierische Blase, die zuvor mit verdünnter Sodalösung gereinigt wurde, verwendet werden. Man füllt die eisenchloridhältige Lösung in dieselbe, schnürt die Blase fest zu und hängt sie in ein mit Wasser gefülltes Gefäss. Es ist zu sorgen, dass die Blase möglichst wenig Luft eingeschlossen hält und dieselbe bis nahe zur Verschnürung in's Wasser taucht. In das Wasser treten nur die krystallinischen Körper über, das colloidale Eisenhydroxyd bleibt in der Blase zurück.

Eigenschaften. Das durch vollständige Dialyse dargestellte Präparat hat eine tief dunkelrothe Farbe, ist vollkommen klar, von etwas herbem, nicht unangenehmem Geschmack, reagirt auf Lackmus neutral. Bei 40—50° verdunstet, gibt es einen in Wasser wieder löslichen Rückstand. Tagelang erwärmt, geht jedoch eine Umwandlung des Eisenhydroxyds in die unlösliche Modification vor sich. Concentrirtere Lösungen erstarren bei langer Aufbewahrung zu einer Gallerte. Ein Zusatz von Alkohol, Glycerin, Zucker, Essigsäure und Milchsäure, Salicylsäure, Brom- und Chlorwasser bewirkt in der Lösung keine Veränderung. Die Lösung gerinnt dagegen bei Zusatz von gelöstem Alkali oder Alkalisalzen, von Mineralsäuren, von den meisten Tincturen, sogar von Brunnenwasser. Die solcher Art getrübte Flüssigkeit wird oft schon, wenn verdünntere Lösungen die Gelatinirung veranlassten, durch Zusatz von destillirtem Wasser, sonst durch Zusatz von wenig Säure aufgehoben.

Gerbsäure erzeugt in den Lösungen nur eine braune, durchaus keine tintenschwarze Färbung. Schwefelcyan- und Ferrocyankalium bewirken wohl schleimige Fällungen, keineswegs aber ihre charakteristischen Reactionen; diese treten erst nach Zusatz von Salzsäure ein. Arsenige Säure wird beim Zusammenschütteln der Hydroxydlösung, welche mit einer sehr geringen Menge eines die Gelatinirung hervorrufenden Salzes, z. B. Magnesiumsulfat, versetzt ist, vom Eisenhydroxyd nicht gebunden, findet sich vielmehr in der davon abfiltrirten Flüssigkeit, das dialysirte Eisen kann also als Gegenmittel bei Arsenvergiftungen nicht wirken.

Schwefelwasserstoff, vollständiger Schwefelammonium fällen aus der Hydroxydlösung schwarzes Schwefeleisen.

Prüfung auf den Chlorgehalt. Wiewohl die dialysirte Eisenlösung auf Zusatz von Silbernitrat directe keine Chlorfällung gibt, so enthält es doch geringe Mengen von Chlorverbindungen, die sich durch Dialyse nicht entfernen lassen. Die Pharmacopoe (vergl. Bd. III, pag. 53) lässt denselben durch massanalytische Bestimmung ermitteln, indem 5 Cubikcentimeter des Präparates, mit 5 Cubikcentimetern verdünnter Salpetersäure erwärmt, nicht mehr als 3·5 Cubikcentimeter der zehntelnormalen Silberlösung zur Ausfällung des Chlors beanspruchen dürfen, wesshalb in der abfiltrirten Flüssigkeit keine weitere Fällung durch Silberlösung hervorgerufen werden darf. Um ein richtiges Resultat zu erhalten, wird man nicht dem Wortlaute der Pharmacopoe folgen und die Silberlösung erst nach der Herstellung einer klaren Lösung zusetzen, sondern dieselbe zugleich mit der Salpetersäure eintragen, weil nur dadurch der beim Erwärmen chloridhältiger Lösungen mit viel Salpetersäure bedingte Verlust von Chlor durch Verflüchtigung sicher vermieden ist und übrigens aus dem gleichzeitigen Zusatz der vorgeschriebenen Cubikcentimeter Silberlösung für die richtige Bestimmung kein Nachtheil erwächst.

Die Bestimmung des Eisengehaltes ist durch Abdampfen von 20 Cubikcentimeter des Präparates und Erhitzen des Trockenrückstandes, bis dessen Gewicht constant bleibt, also alles Wasser verflüchtigt und nur mehr Fe_2O_3 vorhanden ist, vor-

zunehmen. Man wendet gegen diese directe Bestimmung ein, dass durch den Chlorgehalt des Präparates ein Verlust beim Glühen sich einstellen kann. Nicht viel umständlicher und jedenfalls genauer fällt die Bestimmung aus, wenn die abgewogene Menge des Präparates mit Ammoniakflüssigkeit versetzt und dann erwärmt, der ausgeschiedene Niederschlag ausgewaschen, auf einem Filter gesammelt und dann getrocknet, geglüht und gewogen wird.

Für die richtige Provenienz des Präparates auf dem Wege der Dialyse entscheidet die neutrale Reaction auf rothes wie blaues Lackmuspapier. Um die Reaction wahrzunehmen, schüttelt man eine Probe mit etwas Zinkoxyd oder einem anderen neutral reagirenden, aber die Gallertbildung hervorrufenden Körper (Baryumcarbonat, Gyps, Bleioxyd) und bringt dann etwas Gallerte auf das Lackmuspapier, an dessen Kehrseite dann die Reaction deutlich erkennbar wird.

Ferrum lacticum. Milchsaures Eisen $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$. Mischungsgewicht 288.

Lactas ferri. Ferrolactat.

Das milchsaure Eisen lässt sich nach Wöhler's Vorschrift, welche die Editio VI der Pharmacopoe mit geringen Modificationen aufgenommen hat, direct bei Einleitung der milchsauren Gährung zuckerhaltender Flüssigkeiten gewinnen, indem man statt des kohlensauren Kalks feinen Eisendraht in die Gährungsflüssigkeit einlegt.

Fabriksmässig stellt man dieses Präparat aus dem milchsauren Kalk (vergl. pag. 331) dar, der auch den Ausgangspunkt für die Darstellung der Milchsäure bildet. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Calciumlactat wird in der vierfachen Menge kochenden Wassers gelöst und dieser Lösung eine äquivalente Menge (auf 308 Calciumlactat) frisch bereiteten Eisenchlorürs (127 Theile) zugesetzt. 100 Theile Calciumlactat und 181·8 Theile Eisenchlorürlösung vom specifischen Gewichte 1·226—1·230. Aus der an einen kühlen Ort gestellten Mischung krystallisirt in 2—3 Tagen das Eisenlactat, begünstigt durch die geringe Menge freier Salzsäure, die in der Eisenchlorürlösung enthalten ist. Die erhaltenen Krystalle werden von der Mutterlauge durch Abtropfen und von dem anhängenden Chlorcalcium, das sich bei der Reaction gebildet hat, durch Alkohol befreit, abgepresst und in gelinder Wärme getrocknet. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Zusatz von Alkohol weitere Krystalle von Eisenlactat abscheiden. Je rascher alle Operationen ausgeführt werden, desto oxydfreier fällt das Präparat aus. Bereitung.

Das milchsaure Eisen bildet grünlich-weisse, krystallinische Krusten oder ein derartiges Pulver, das sich bei gewöhnlicher Temperatur in 40, bei 100° in 12 Theilen Wasser zu einer grünlichen, sauer reagirenden, süsslich, eisenartig schmeckenden Flüssigkeit löst, in Alkohol unlöslich ist. Die Lösung erleidet eine rasche Oxydation, unter Bildung von Ferrilactat färbt sie sich gelb, dann braun, ohne einen Niederschlag auszuscheiden. Am Sonnenlichte wird die gelbe Lösung in Folge Reduction des Ferri- in Ferrolactat farblos, an der Luft aber sofort wieder gelb. Beim Eindampfen bildet sich ein gelb-grüner hygroskopischer, in Wasser leicht löslicher Rückstand, der ein Gemenge von Ferro- und Ferrilactat und freier Milchsäure in mehr oder minder verändertem Zustande ist. Eigenschaften.

Durch Schwefelwasserstoff wird, aber nicht vollständig, Schwefeleisen gefällt. Kalilauge und Ammoniak scheiden grünliches Eisenoxydulhydrat aus.

Das trockene Salz ist luftbeständig; bei Temperaturen von 50—60° färbt es sich unter Wasserabgabe braun, bei längerem Erwärmen schwarz; es hat sich Ferrilactat gebildet, das in Wasser und Alkohol löslich ist.

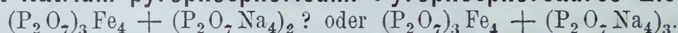
Nach dem vorerwähnten Verhalten wird es erklärlich, dass eine Reinigung des Präparates durch Umkrystallisiren nicht zum Ziele führt, dieselbe durch Fällung der wässerigen Lösungen mittelst Alkohol eher gelingt.

Prüfung.

Bezüglich der Prüfung des Präparates auf Identität und Reinheit (vergl. Bd. III, pag. 83) kommt in ersterer Beziehung vorzüglich das Verhalten der wässerigen Lösung bei 50° übersteigenden Temperaturen zu beachten. Die Prüfung mit kalter, concentrirter Schwefelsäure bezweckt vorzüglich den collectiven Nachweis von Zucker, Gummi und anderen Kohlehydraten. Das beim Glühen des Salzes rückbleibende Eisenoxyd darf beim Auslaugen mit Essigsäure keine Lösung geben, die mit oxalsaurem Ammoniak Kalk, mit phosphorsaurem Natrium auf Zusatz von Ammoniak Magnesium abscheidet. Würde das Gewicht des Eisenoxyds erheblich weniger als 0·277 für 1 Gramm des Präparates ergeben, so wäre auf Beimengungen fremder Art, die nicht durch die Bereitung veranlasst sind, zu schliessen.

Die Aufbewahrung vor Zutritt des Lichtes ist bei diesem Präparate nicht geboten.

Ferrum et Natrium pyrophosphoricum. Pyrophosphorsaures Eisennatrium.



$(P_2O_7)_3Fe_4 + (P_2O_7Na_4)_2$? oder $(P_2O_7)_3Fe_4 + (P_2O_7Na_4)_3$.

Natrium pyrophosphoricum ferratum. Ferrinatrium-Pyrophosphat.

Dieses Präparat zeigt je nach der Menge von pyrophosphorsaurem Natrium, das bei der Darstellung des Doppelsalzes in Anwendung kommt, und nach dem weiteren dabei befolgten Verfahren eine verschiedene Zusammensetzung.

Verhalten des Ferripyrophosphats.

Setzt man einer Natriumpyrophosphatlösung verdünnte Eisenchloridlösung, die völlig frei von überschüssiger Salzsäure ist, also am besten aus sublimirtem Eisenchlorid dargestellt wird, tropfenweise zu, so fällt amorphes, weisses Ferripyrophosphat nieder, wenn die Flüssigkeit kein überschüssiges Natriumpyrophosphat enthält. Die Reaction verläuft nach dem Schema $3(P_2O_7Na_4 + 10\,aq) + 2\,Fe_2Cl_3 = 12\,NaCl + (P_2O_7)_3Fe_4 + 30\,H_2O$. Dieser Niederschlag enthält, an der Luft getrocknet, 30 Procent Wasser und wird vom Eisenchlorid, vom Ammoniak und auch vom Natriumpyrophosphat aufgenommen; setzt man dieser durch Pyrophosphat bewirkten Lösung Weingeist zu, so fällt die Doppelverbindung von Ferri und Natriumpyrophosphat heraus, wobei es wesentlich von dem Verhältnisse abhängt, in welchem das Natriumpyrophosphat vorhanden ist, ob die Zusammensetzung des Niederschlages auf 1 Molecül Ferriphosphat 2 oder 3 Molecüle Natriumpyrophosphat enthält. Es ist jedoch nicht nöthig, das Ferripyrophosphat für sich darzustellen und dasselbe im Natriumpyrophosphat in Lösung zu bringen, es genügt, die Lösungen von Eisenchlorid und pyrophosphorsaurem Natrium in den gegebenen Mengenverhältnissen zusammenzumischen. Tröpfelt man nämlich das Eisenchlorid in die Lösung von Natriumpyrophosphat, so löst sich das gebildete Ferripyrophosphat so lange leicht wieder auf, als auf 6 Molecüle des ersteren Salzes 2 Molecüle des letzteren verbraucht sind. $6(Na_4P_2O_7 + 10\,aq.) + 2(Fe_2Cl_6 + 12\,aq.)$ geben $Fe_4(P_2O_7)_3;\ 3\,Na_4(P_2O_7) + 12\,NaCl + 84\,H_2O$. Werden dagegen nur 5 Molecüle Natriumpyrophosphat mit 2 Molecülen Eisenchlorid in Gegenwirkung gebracht, so bildet sich gleichfalls ein Doppelsalz, das aber nur 2 Molecüle Natriumpyrophosphat enthält, aber es erfolgt die Lösung des gebildeten pyrophosphorsauren Eisenoxyds sehr langsam. Aus den Lösungen beider Salze scheiden sich auf Zusatz von Alkohol die Doppelverbindungen ab. Bei der Darstellung geht man am zweckmässigsten derart vor, dass man die Lösungen in ein Becherglas filtrirt, in welchem so viel concentrirter Alkohol enthalten ist, dass die Flüssigkeit das anderthalbfache Volum des Filtrates beträgt. Hiedurch wird das Chlornatrium in Lösung erhalten. Der amorphe Niederschlag wird mit verdünntem Alkohol gewaschen und in gelinder Wärme getrocknet. Um eine Umwandlung des Pyrophosphats in Orthophosphat zu vermeiden, muss die Darstellung in der Kälte vorgenommen werden. Die Verhältnisse, in welchen das Eisenchlorid mit Natriumpyrophosphat zusammenzumischen ist, sind 650 Gewichtstheile $Fe_2Cl_6 + 12\,aq.$ und 2676 oder 2230 Natriumpyrophosphat.

Das Präparat löst sich in 20 Theilen Wasser von 15° zwar langsam, aber vollständig zu einer geschmacklosen, neutralen oder nur schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit von schwach grünlicher Farbe. In höherer Temperatur getrocknet, löst es sich selbst bei Anwesenheit von Natriumpyrophosphat nur sehr langsam oder gar nicht mehr. Beim Kochen und durch die Einwirkung von Kohlensäure der Luft erfolgt Umwandlung in orthophosphorsaures Eisen, das in Wasser unlöslich ist. Eigenschaften.

Die wässerige Lösung zeigt ein von den anderen Eisensalzen abweichendes Verhalten. Durch Ammoniak wird die Flüssigkeit, namentlich beim Erwärmen, roth gefärbt, ohne einen Niederschlag abzuscheiden; ebensowenig verursachen kohlensaures Ammonium und Bicarbonate der Alkalien eine Fällung. Ferrocyankalium und Kaliumsulfocyanat erzeugen erst dann ihre für Eisenoxydsalze charakteristischen Reactionen, wenn die Lösung zuvor mit Schwefel- oder Salzsäure angesäuert wurde. Mineralsäuren, also auch Salpetersäure, nicht aber Phosphorsäure, sowie verschiedene Salze, insbesondere Halogenverbindungen, scheiden aus der wässerigen Lösung des Doppelsalzes pyrophosphorsaures Eisen ab. Schwefelwasserstoff färbt die Lösung braun, Schwefelammonium grün; erst nach einiger Zeit fällt Schwefeleisen nieder. Salpetersaures Silber erzeugt einen weissen Niederschlag, der sich in Salpetersäure vollständig löst, wenn das Präparat chlorfrei war.

Bei der Prüfung des Präparates ist darauf zu sehen, dass dasselbe in 20 Theilen Wasser, wenn auch sehr langsam, eine fast farblose, klare, neutrale Lösung gebe, die durch ein gleiches Volum concentrirten Weingeistes wieder stark gefällt wird. Schwefelwasserstoff soll in der Lösung eine braune Färbung, aber keinen sofortigen Niederschlag erzeugen und Silbernitrat und Baryumnitrat keinen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag abscheiden. Vergl. Bd. III, pag. 84. Prüfung.

Ferrum sesquichloratum crystallisatum. Krystallisirtes Eisenchlorid.

$Fe_2Cl_6 + 12\ H_2O$. Mischungsgewicht 540·4.

Wasserfreies Eisenchlorid erhält man beim Erhitzen von Eisendraht in einem trockenen Chlorstrome oder auch, wenn man über amorphes, erhitztes Eisenoxyd einen Strom von trockenem Chlorwasserstoff leitet. Wird bis zur Trockene verdampftes Eisenchlorid in einem trockenen Kolben oder in einer Retorte gelinde geglüht, so erhält man eine aus metallglänzenden, in Regenbogenfarben schillernden Blättchen bestehende sublimirte Masse, die an feuchter Luft zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, das Oleum martis per deliquium Glaubers, zerfliesst, in Alkohol und Aether sich löst, in der ätherischen Lösung, besonders am Lichte, zu Eisenchlorür reducirt wird. An feuchter Luft oder im Wasserdampf erhitzt, zerfällt es in Eisenoxyd und Chlorwasserstoff.

Das mit Wasser krystallisirte Eisenchlorid erhält man durch Auflösen von Eisen in Salzsäure und durch Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf die salzsaure Lösung und durch Eindampfen der Lösung im Wasserbade bis zum Krystallisationspunkte.

Die deutsche Pharmacopoe gibt zur Herstellung ihres Liquor ferri sesquichlorati folgende Vorschrift, die auch in der ungarischen Pharmacopoe Aufnahme gefunden hat. Schmiedeeisen in Form von Draht oder Nägeln wird mit dem vierfachen Gewichte Salzsäure (von 23 Procent) übergossen und in einem geräumigen Kolben unter Vermeidung eines Verlustes so lange gelinde erwärmt, bis keine Einwirkung mehr stattfindet. Die noch warme Lösung wird auf ein gewogenes Filter gebracht, der ungelöste Rückstand auf demselben gesammelt, nachgewaschen, getrocknet gewogen und das Gewicht von dem Gewichte des ursprünglich angewendeten Eisens in Abzug gebracht. Für je 100 Theile des in der Lösung enthaltenen Eisens werden dieser 260 Theile Salzsäure und 112 Theile Salpetersäure (von 30 Procent) zugefügt und im Wasserbade in einer Retorte erhitzt, bis sie eine Bereitung nach Vorschrift der deutschen Pharmacopoe.

röthlich-braune Farbe angenommen hat und ein herausgenommener Tropfen, mit Wasser verdünnt, von Ferricyankalium nicht mehr blau gefällt wird. Hierauf dampft man die Flüssigkeit in einer Porzellanschale im Wasserbade ein, bis das Gewicht des Rückstandes für je 100 Theile Eisen, die darin enthalten sind, 283 Theile beträgt. Lässt man die Schale bedeckt an einem kühlen Orte stehen, so erstarrt der Inhalt zu einer gelben krystallinischen Masse. Um den Liquor ferri sesquichlorati zu erhalten, verdünnt man die Lösung mit so viel Wasser, dass sie genau zweimal so viel wiegt, als das darin aufgelöste Eisen, in welchem Falle sie das specifische Gewicht 1·28 besitzt. Um die zur Ueberführung des Chlorürs in Chlorid nicht verbrauchte Salpetersäure sicherer als durch Abdampfen zu entfernen, ist es räthlich, von der Eisenchlorürlösung eine kleine Menge, etwa den zwanzigsten Theil, zurückzuhalten, und nachdem die Flüssigkeit aus dem Kolben oder der Retorte in die Porzellanschale übertragen und an Proben ermittelt wurde, ob noch freie Salpetersäure (Reaction mit Eisenvitriol und Schwefelsäure) oder Eisenchlorür vorhanden sei, nach Erforderniss von der Eisenchlorürlösung oder Salpetersäure in geringer Menge zuzugeben, bis in neuen Proben weder die eine, noch die andere Verbindung nachzuweisen ist. Andeutung für die Anwesenheit der Salpetersäure gibt übrigens das Aussehen der Mischung. Solange dieselbe noch in Folge der Absorption des Stickoxyds im Eisenchlorür eine dunkelschwarzbraune Färbung zeigt, hat man noch Andeutung, dass Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes vorhanden sind. Ist die Umwandlung des Chlorürs in Chlorid vollzogen, so tritt lebhaftes Aufschäumen und reichliche Entwicklung rother Dämpfe auf und die Flüssigkeit zeigt eine rein rothbraune Färbung. Ist dieser Moment eingetreten und wird durch eine vorgenommene Probe demungeachtet Salpetersäure nachgewiesen, so ist es viel leichter möglich, dieselbe durch vorsichtigen Zusatz von Eisenchlorür zu entfernen, als durch einfaches Verdunsten, wodurch Anlass zur Bildung von Oxychlorid gegeben ist, das sich beim Verdünnen einer Probe mit Wasser durch Bildung einer trüben Lösung zu erkennen gibt.

Die von der deutschen Pharmacopoe vorgeschriebenen Säuremengen, insbesondere jene der Salpetersäure, sind geringer, als die Rechnung fordert. Es ist vorausgesetzt, dass die in Kolben oder Retorten vorgenommene Operation die theilweise Verwerthung der aus der Salpetersäure frei gewordenen niederen Oxydationsproducte des Stickstoffes begünstigt. In der Wirklichkeit wird schon, um den Anlass zur Entstehung von Oxydchloriden des Eisens während des Abdampfens fern zu halten, angezeigt sein, etwas überschüssige Salzsäure und nach Bedarf auch Salpetersäure zuzusetzen. Die Vorschrift setzt auch voraus, dass die abgewogene Eisenmenge nach Abzug des beim Lösen in Säure ungelöst gebliebenen Rückstandes vollständig im Endproducte enthalten sei. Dieses ist nur dann der Fall, wenn die Kolben, in welchen die Lösung und die Umwandlung des Eisenchlorürs in Chlorid vorgenommen wurde, nach dem ohne Verlust erfolgten Ueberleeren in die Abdampfschale auf das Sorgfältigste mit destillirtem Wasser nachgewaschen wurden.

Darstellung nach Vorschrift der österr. Pharmacopoe.

Einfacher gestaltet sich die Darstellung des Eisenchlorids nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopoe durch Einleiten von Chlorgas in eine wässerige Auflösung des Eisenchlorürs. Zu dem Ende löst man 100 Theile Eisen in 500 Theilen der officinellen, mit 1000 Theilen Wasser verdünnten Salzsäure, unterstützt die Einwirkung durch Erwärmen, bis keine Gegenwirkung mehr erfolgt, filtrirt die erhaltene Lösung, wäscht mit wenig heissem Wasser nach und leitet in die, zweckmässig in Woulff'sche Flaschen vertheilte Flüssigkeit an einem warmen Orte einen langsamen Strom von gewaschenem Chlorgas so lange ein, bis eine herausgenommene angesäuerte Probe durch wenige Tropfen Ferricyankalium nicht mehr blau gefärbt wird. Die mit Chlor übersättigte Lösung wird im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, worauf sie an einem kühlen Orte zum Krystallisiren kommt.

Das krystallisirte Eisenchlorid bildet gelbe, strahlig oder warzig krystallinische Massen, die nur einen sehr schwachen Geruch nach Salzsäure besitzen, an der Luft Feuchtigkeit anziehen und zerfliessen, bei 35·5° schmelzen. Eigenschaften.

In Wasser, Alkohol und Aether sind sie sehr leicht löslich. Die concentrirteste wässerige Lösung enthält 61·2 Theile wasserfreies Eisenchlorid, die Lösung zeigt das specifische Gewicht 1·67 bei 25° und erstarrt nach kurzer Zeit krystallinisch, indem der Wassergehalt der Lösung eben ausreicht, die Verbindung mit 12 Molecülen Krystallwasser zu bilden. Wird das geschmolzene Salz anhaltender erhitzt, so verliert es Wasser und Salzsäure und verwandelt sich in ein gelbes Gemenge von Oxyd und Chlorid. Beim weiteren Eindampfen im Wasserbade gibt das Eisenchlorid Wasser ab, und man erhält nach Zusatz von Salzsäure, je nach der Concentration, Krystalle mit 5 oder 6 Molecülen Wasser, die in grossen rothen Tafeln erscheinen und noch zerfliesslicher sind, als das Salz mit 12 Molecülen Krystallwasser.

Die neutralen wässerigen Lösungen des Eisenchlorids besitzen keine grosse Beständigkeit; sie werden beim Erwärmen umso leichter zersetzt, je verdünnter sie sind, und bilden je nach der Stärke der Zersetzung Oxychlorid oder Hydroxyd und Salzsäure; Lösungen, welche 32—48 Procent Chlorid enthalten, werden schon bei 100° zersetzt; die dunkler gefärbte Lösung enthält colloidales Eisenhydroxyd und Salzsäure. Lässt man solche Lösungen erkalten und längere Zeit stehen, so bildet sich wieder Eisenchlorid; die Flüssigkeit nimmt wieder ihre frühere Färbung an. Lösungen, die unter 4 Procent Chlorid enthalten, werden schon unter 100° zersetzt und bilden nicht wieder Chlorid. Die verdünntesten Lösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur farblos. Dem Sonnenlichte ausgesetzte Eisenchloridlösungen werden zum Theile in Eisenchlorür und Chlor zersetzt; letzteres wirkt zerlegend auf das Wasser unter Bildung von HCl und Freiwerden von Sauerstoff.

Aehnliche Zersetzungen veranlassen verschiedene anorganische und organische Körper, wenn sie mit Eisenchloridlösung in Berührung kommen, so schweflige Säure. Schwefelwasserstoff reducirt verdünnte Lösungen unvollständig und langsam.

Wie bereits pag. 461 erörtert, nimmt Eisenchlorid frisch gefälltes Eisenhydroxyd in reichlicher Menge unter Bildung einer dunkelroth gefärbten Flüssigkeit auf, derart, dass 10—20 Molecüle Eisenhydroxyd mit 1 Molecül Eisenchlorid verbunden werden. Die Auflösungen dieser Oxychloride mischen sich mit Wasser und wenig Alkohol ohne Trübung, Zusatz gesättigter Salzlösungen scheidet aber Eisenoxyd ab. Enthält das Oxychlorid auf 1 Molecül Fe_2Cl_6 weniger als 10 Molecüle $Fe_2(OH)_6$, so lässt sich die Lösung bei 40° eintrocknen, ohne dass sie ihre Löslichkeit verliert. Eisenchlorid absorbirt auch Ammoniakgas, die Verbindung $Fe_2Cl_6 + 2\,NH_3$ zerfliesst langsam an der Luft; es verbindet sich auch mit verschiedenen Chloriden, und bildet mit Alkalichloriden Doppelchloride. Das Ammoniumeisenchlorid war seinerzeit ein Arzneipräparat und durch Sublimation von Salmiak mit Eisenchlorid oder Eisenoxyd dargestellt worden.

Das Ferrum sesquichloratum solutum der Pharmacopoe ist durch Auflösen von 1 Gewichtstheil des krystallisirten Eisenchlorids in der gleichen Menge destillirten Wassers herzustellen. Sonach enthält die Lösung 30 Procent wasserfreies Eisenchlorid, dem 10·3 Procent metallisches Eisen entsprechen.

Die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Prüfung (Bd. III, pag. 86) beschränkt sich auf die allfällige Gegenwart von durch Ammoniak aus der Eisenchloridlösung nicht abscheidbaren Metallverbindungen: Kupfer, Zink, alkalische Erden und Alkalien, auf den Nachweis freier Salzsäure, von Salpetersäure und von Arsen. Prüfung des Präparates.

Die Prüfung hätte sich aber auch auf den Nachweis von Eisenchlorür, Eisenoxychlorid, auf freies Chlor und auf Schwefelsäure zu erstrecken.

Freies Chlor und freie Salzsäure geben ihre Anwesenheit am besten zu erkennen, wenn das Standgefäss, in welchem das krystallisirte Präparat aufbewahrt ist, geöffnet und ein in Ammoniak-, sowie ein in Jodkalium-Stärkekleister getauchter Glasstab in

die Mündung des Gefässes gehalten wird. Es bilden sich um den mit Ammoniak benetzten Glasstab dichte weisse Nebel, wenn freie Salzsäure, und der jodkaliumhältige Stärkekleister färbt sich blau, wenn freies Chlor vorhanden ist. Befeuchtetes, blaues Lackmuspapier färbt sich roth und wird gebleicht. Gibt eine Probe der Krystalle mit Wasser eine trübe Lösung, so ist eine erheblichere Menge Oxychlorid vorhanden, nur oxydfreies Eisenchlorid gibt mit Aether eine klare Lösung, desgleichen bleibt auch eine alkoholische Lösung nur nach längerer Zeit klar und durchsichtig, wenn kein Oxychlorid zugegen ist. Wird die mit einigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzte Eisenchloridlösung entfärbt, so ist collectiv die Anwesenheit reducirender Stoffe, wie Eisenchlorür, salpetrige Säure etc., nachgewiesen. Die Anwesenheit von Eisenchlorür wird direct durch Ferricyankaliumlösung, durch Ausscheidung eines blauen Niederschlages dargethan. Die Prüfung auf Schwefelsäure wird zweckmässig in dem ammoniakalen Filtrate, aus dem das abgeschiedene Eisenhydroxyd entfernt ist, vorgenommen. Man macht einen Theil des Filtrates mit Salzsäure sauer und setzt dann Chlorbaryumlösung zu. Es soll auch nach längerem Stehen keine Trübung sich einstellen. Ein anderer Theil des Filtrats wird auf Kupfer und Zink mit Schwefelwasserstoff oder Ferrocyankalium geprüft, ein dritter Theil auf feuerbeständige Salze überhaupt durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes.

Die Prüfung im Marsch'schem Apparate darf nicht unterbleiben, weil arsenhältige Salzsäure bei der fabriksmässigen Darstellung des Präparates häufig in Verwendung kommt.

Eine geringe Beimengung von Oxychlorid ist in Rücksicht des Verhaltens wässeriger Eisenchloridlösungen nicht zu beanstanden. Die deutsche Pharmacopoe verlangt, dass 3 Tropfen des Liquor ferri sesquichlorati mit 10 Cubikcentimeter zehntelnormaler unterschwefligsaurer Natriumlösung bis zum Sieden erhitzt, beim Erkalten einige Flocken Eisenoxyd abscheiden. Die unterschwefligsaure Lösung erzeugt zunächst eine tiefrothe, in's Violette spielende Färbung, die alsbald in Folge von Umsetzung in unterschwefligsaures und tetrathionsaures Eisenoxydul und Bildung von Chlornatrium entfärbt wird. Da an diesem Reductionsprocesse nur das Eisenchlorid betheiligt ist, das von diesem gelöste Eisenhydroxyd nicht in Reaction tritt, aber auch seines Lösungsmittels beraubt wird, so kommt dasselbe zur Ausscheidung. Enthielte das Präparat freie Salzsäure, so würde diese das unterschwefligsaure Natrium unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzen.

Quantitative Bestimmung. Zur quantitativen Bestimmung des Eisenchlorids könnte das Verhalten desselben zu Jodkalium benützt werden. 1 Molecül Fe_2Cl_6 und 2 Molecüle KJ setzen sich um in 2 $FeCl_2$ umd 2 KCl. Versetzt man also eine bestimmte Menge Eisenchlorid oder Eisenchloridlösung mit überschüssiger Jodkaliumlösung, kocht in einem Destillirapparate und fängt das verflüchtigte Jod in Jodkaliumlösung auf, so kann die freigewordene Menge mit unterschwefligsaurer Natriumlösung titrirt werden. Dabei erfährt man nur die in der Lösung enthaltene Menge Fe_2Cl_6; das etwa in der Lösung vorhandene Fe_2 (OH_6) bleibt auf Jodkalium ohne Wirkung. Um auch dieses zu bestimmen, müsste eine zweite Bestimmung derart vorgenommen werden, dass man durch Salzsäure zuerst das Fe_2 (OH_6) in Chlorid verwandelt und dann wieder mit Jodkalium versetzt und die Mischung der Destillation unterwirft.

Ferrum sulfuricum. Schwefelsaures Eisenoxydul. $FeSO_4 + 7\ H_2O$.

Mischungsgewicht 278.

Sulfas ferri. Vitriolum martis. Ferrosulfat. Eisenvitriol.

Aus den natürlichen Sulfureten durch Verwitterung oder Röstprocesse gewonnener Eisenvitriol enthält mannigfache Verunreinigungen (Magnesium-, Mangan-, Zink-, Kupfer-, Aluminiumsulfat, auch arsenige Säure etc.), die sich durch Umkrystallisiren nicht vollständig entfernen lassen, wesshalb zum arzneilichen Gebrauche das Präparat aus Schmiedeisen durch Auflösen in Schwefelsäure dargestellt wird.

Die Gewichtsmengen, in welchen Eisen und Schwefelsäure in Reaction treten, sind 56 Fe : 98 SO_4 H_2, somit erfordern 100 Theile Eisen 175 Theile Schwefelsäurehydrat. Bei der Darstellung hält man sich annähernd an diese Verhältnisse, indess nimmt man etwas weniger Schwefelsäure zur Lösung, um im Eisen enthaltene andere Metalle nicht in Lösung zu bringen. Die Schwefelsäure wird in verdünntem Zustande verwendet; benützt man englische Schwefelsäure, was zulässig, wenn sie arsenfrei ist, so muss die mit dem vierfachen Gewichte Wasser verdünnte Säure einige Zeit bei Seite gestellt werden, damit das ausgeschiedene Bleisulfat sich vollkommen absetzt und die klare Lösung daraus abgegossen werden kann.

Man bringt 2 Theile Eisendraht oder feinere Drahtstiften in einen Kolben, übergiesst denselben mit 3 Theilen mit dem drei- bis vierfachen Gewichte Wasser verdünnter Schwefelsäure und unterstützt, wenn bei gewöhnlicher Temperatur keine Gasentwicklung erfolgt, die Lösung durch Erwärmen. Findet keine weitere Einwirkung statt, so wird die heisse Lösung durch ein mit verdünnter Schwefelsäure benetztes Filter gebracht, die Flüssigkeit in einem Gefässe, das wenig mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser enthält, aufgefangen und an einem kalten Orte zum Krystallisiren gestellt. Man kann auch direct die heisse Eisenvitriollösung in ein Gefäss abfiltriren, in welchem die vierfache Menge concentrirten Alkohols enthalten ist. Hält man die Flüssigkeit in kreisender Bewegung, so fällt aller Eisenvitriol in Form eines grünlich weissen Krystallmehls nieder, welches sofort auf einem Trichter zum Abtropfen gebracht, dann zwischen Papier abgepresst und bei gelinder Wärme getrocknet werden muss. Dasselbe enthält, wie die aus wässerigen Lösungen gewonnenen Krystalle, 7 Molecüle Krystallwasser. Die durch Krystallisation aus wässerigen Lösungen gewonnenen Krystalle sind zerkleinert, gleichfalls auf einem Trichter zu sammeln, der Hals des letzteren mit einem Korke zu verstopfen und dann sind die Krystalle mit concentrirtem Alkohol zu übergiessen, so dass sie vollkommen davon bedeckt werden. Nach Verlauf mehrerer Stunden, während welchen der Alkohol das an der Oberfläche der Krystalle gebildete schwefelsaure Eisenoxyd löst, wird der Pfropf entfernt, der Alkohol möglichst rasch zum Abfliessen gebracht, die Krystalle zwischen Papier oder durch Ausschleudern mittelst einer Centrifugalmaschine getrocknet und im lufttrockenen Zustande aufbewahrt. **Darstellung.**

Das reine Ferrosulfat bildet blaugrüne, durchsichtige, monocline Krystalle von tintenartigem, zusammenziehenden Geschmacke. Im feuchten Zustande absorbiren die Krystalle Sauerstoff aus der Luft und bedecken sich an der Oberfläche mit einer gelbbraunen Schicht von basischem Ferrisulfate. Das reine Salz wie seine wässerige Lösung in luftfreiem Wasser besitzt kaum eine saure Reaction; sowie sich aber Ferrisulfat bildet, wird im Verhältnisse eine stärker saure Reaction bemerkbar. **Eigenschaften.**

Das krystallisirte Salz löst sich in 1·8 Theilen Wasser bei 15°, in 0·3 Theilen bei 100°. Die Lösung ist grünlich blau gefärbt; in Folge Sauerstoffaufnahme wird die Lösung, besonders in der Wärme, mehr grün, dann gelb; es scheidet sich schliesslich basisches Ferrisulfat als amorpher, gelbbrauner Absatz aus, während normales Ferrisulfat in Lösung bleibt und beim Eindampfen einen nicht leicht krystallisirenden, rothbraunen Syrup von stark saurer Reaction gibt. In absolutem Alkohol löst sich das Ferrosulfat nicht auf.

Anwesenheit von freier Schwefelsäure verzögert in frisch hergestellten Eisenvitriollösungen die Oxydation. Deshalb wird auch die beim Auflösen von Eisen in der verdünnten Schwefelsäure enthaltene Lösung sauer erhalten, d. h. man wartet nicht ab, bis keine Gasentwicklung mehr erfolgt, also die Säure mit Eisen vollständig gesättigt ist, ein Vorgehen, das die deutsche Pharmacopoe ausdrücklich anordnet, sondern man versetzt sofort, nachdem die Einwirkung der Säure auf das Eisen zu Ende ist, die Lösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser, mit dem man auch die filtrirte Flüssigkeit in Berührung hält.

Verdunstet man eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Ferrosulfatlösung im leeren Raume, so krystallisirt zunächst das Salz mit 7 Molecülen Wasser,

dann folgen Krystalle mit 5, schliesslich mit 4 Molecülen Krystallwasser; ist sehr viel freie Schwefelsäure vorhanden, so entstehen noch wasserärmere Salze mit 2 bis 3 Molecülen Wasser.

Oxydfreies Ferrosulfat, mit höchst geringer Menge Gerbsäure gemischt und mit frisch ausgekochtem, destillirtem Wasser übergossen, zeigt keine Veränderung, nach wenig Minuten tritt jedoch in Folge von Sauerstoffaufnahme eine schön violette Färbung ein.

Wird krystallisirter Eisenvitriol an trockener Luft liegen gelassen, so verwittert er bei 20—40° und bedeckt sich mit einer weissen Schicht von wasserärmerem Salz. Bei 100° getrocknet, entweichen 6 Molecüle Wasser, der Gewichtsverlust erreicht nahe 39 Procent. Eine vollständige Entwässerung ist ohne gleichzeitige Zersetzung des Salzes nicht möglich; sie beginnt bei 300°. Die entwässerten Salze sind weiss, färben sich aber an der Luft durch Wasseraufnahme allmälig wieder grün.

Entwässertes Ferrosulfat.

Für arzneiliche Zwecke dient in der Wärme des Wasserbades entwässertes Salz, das nach Vorschrift der Pharmacopoe 35—36 Procent Wasser abgegeben hat. Die deutsche Pharmacopoe fordert eine Bestimmung des Eisengehaltes im entwässerten Salze mittelst Kaliumpermanganatlösung. 0·3 Gramme des Präparates sollen 51·5—52·5 Cubikcentimeter der Chamäleonlösung, die im Liter 1 Gramm $KMnO_4$ enthält, zur Oxydation des Ferrosalzes in das Ferrisalz erfordern. Demnach soll das entwässerte Salz 30—31 Procente metallisches Eisen enthalten, während im krystallisirten 20·2 Procent vorhanden sind.

Das Ferrosulfat absorbirt in wässeriger Lösung reichlich Stickoxyd; die gesättigt dunkelbraune Lösung gibt im luftverdünnten Raume und auch beim Erwärmen das Gas wieder ab; im letzteren Falle jedoch entstehen geringe Mengen von Stickoxydul und Ferrisulfat; aus der entfärbten Flüssigkeit scheidet sich letzteres als gelber Schlamm ab. Setzt man der braunen Flüssigkeit concentrirte Schwefelsäure unter Vermeidung von Erhitzung zu, so färbt sie sich roth. Auf diesem Verhalten beruht der Nachweis der Oxydationsstufen des Stickstoffs mittelst Eisenvitriols und concentrirter Schwefelsäure.

Prüfung.

Die Reinheit des Eisenvitriols ergibt sich aus der blaugrünen Farbe der Krystalle und der hellgrünen des durch Weingeist erhaltenen Krystallpulvers, aus der blaugrünen Farbe und völligen Klarheit der wässerigen Lösung, die, wenn sie mit ausgekochtem Wasser bei Luftabschluss hergestellt wurde, nur sehr schwach sauer reagirt, durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden und mit Schwefelcyankaliumlösung nur äusserst geringe Spuren von Eisenoxyd durch eine röthlich gelbe Färbung anzeigen darf. Die Prüfung im Marsh'schen Apparate muss negativ ausfallen. Eine nach Zusatz von Salpetersäure erwärmte Probe muss nach vollständiger Ausfällung des Eisenoxyds mit Ammoniak ein Filtrat liefern, das im Platinschälchen verdampft. nach dem Erhitzen bis zum schwachen Glühen keinen Rückstand hinterlassen darf. Da Eisenoxydulhydrat in Ammoniaksalzen löslich ist, so darf die Ausfällung des Eisens mit Ammoniak erst dann vorgenommen werden, wenn alles Eisen in Oxyd verwandelt ist, durch Ferricyankalium also kein blauer Niederschlag erzeugt wird. In der ammoniakalen, abfiltrirten Lösung kann speciell auch mit phosphorsaurem Natrium auf Magnesium, und mit Ferrocyankalium auf Kupfer und Zink geprüft werden.

Globuli martiales. Eisenkugeln. Tartarus ferratus. Eisenweinstein.

Die Pharmacopoe hat nur mehr die zum äusserlichen Gebrauche dienende Verbindung von weinsaurem Eisenkalium aufgenommen.

Zur Darstellung ist gepulvertes Eisen und Weinstein im Verhältnisse von 1 : 5 zu verwenden. Häufig wird Eisenfeile und roher Weinstein zur Bereitung verwendet, womit selbstverständlich ein noch mehr verunreinigtes Product gewonnen wird.

Bei der Einwirkung des mit Wasser zu einem Brei angerührten Weinsteins auf das Eisen entsteht anfänglich unter Wasserstoffentwicklung eine weisse, körnige, in Wasser nur wenig lösliche Masse, die im Wesentlichen aus Eisenoxydulkaliumtartrat besteht. Durch die unter häufigem Umrühren begünstigte Einwirkung der Luft und der gelinden Wärme verwandelt sich allmälig dieses in Wasser schwer lösliche Salz in eine schwarzbraune, leicht lösliche Masse. Wird die Temperatur erheblich über 50° gesteigert, so findet auf Kosten der Weinsäure eine Reduction statt, wobei das gebildete Ferrisalz wieder in Ferrosalz zurück verwandelt wird. Hat die Gasentwicklung aufgehört und ist das Gemisch schmutzig dunkelgrün und zum grössten Theile in Wasser löslich geworden, so trocknet man dasselbe und formt es in Kugeln, die dann völlig ausgetrocknet werden. Bei richtiger Darstellung besteht der Eisenweinstein der Hauptsache nach aus Ferrikaliumtartrat, dem wechselnde Mengen Ferrokaliumtartrat, schwarzes Eisenoxyduloxyd, metallisches Eisen etc. beigemengt sind.

Der Eisenweinstein soll, mit 20 Theilen warmem Wasser ausgezogen, nicht viel mehr als 15 Procent Rückstand lassen, letzterer aber sich in verdünnter Salzsäure vollständig lösen. Vorhandenes Eisen veranlasst hiebei Gasentwicklung. Aus den wässerigen Lösungen des Präparates wird durch Ammoniak, Aetz- und kohlensaure Alkalien kein Eisen gefällt; beim Kochen der Lösung fällt jedoch rothes oder schwarzes Ferryhydrat nieder. Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodankalium bewirken ihre charakteristischen Reactionen erst dann, wenn die wässerigen Lösungen mit Salzsäure angesäuert werden. Alkohol fällt aus den wässerigen Lösungen den grössten Theil der Tartrate.

In wiewohl beschränkter arzneilicher Verwendung sind noch folgende Eisensalze: Officinelle Eisensalze.

Ferrum aceticum. Esssigsaures Eisenoxyd nur als Liquor ferri acetici vorräthig gehalten und als Gegenmittel bei Vergiftungen mit arsenig- und arsensauren Salzen empfohlen. Zur Darstellung muss frisch gefälltes und durch gleichmässiges Auspressen genügend entwässertes, von basischen Salzen (Oxychloriden) freies Eisenhydroxyd angewendet und in verdünnter Essigsäure in der Kälte gelöst werden. Man verwendet auf 1 Theil gepressten Eisenhydroxyds 80 Theile 30procentiger Essigsäure, filtrirt die Lösung und verdünnt sie durch Wasserzusatz bis zum specifischen Gewichte 1·081—1·083. Soll in 100 Theilen 4·8—5 Theile metallisches Eisen enthalten. Das Präparat stellt eine dunkelrothbraune, nach Essigsäure riechende Flüssigkeit dar, von herbem Geschmacke, die sich mit Alkohol und Wasser in der Kälte klar mischen lässt, bei längerem Stehen an der Luft, rascher beim Kochen unlösliches, basisch essigsaures Eisen abscheidet. Wird bei möglichst niederer Temperatur der Liquor verdunstet, so erhält man einen rothbraunen, in Wasser und Alkohol löslichen amorphen Rückstand, der wahrscheinlich aus $Fe_2(OH)_2(OC_2H_3O)_4$ besteht.

Das Eisenbromür, Ferrum bromatum, $FeBr_2 + 6$ aq., wird in gelben, krystallinischen Schuppen bei Einwirkung von Bromdampf auf schwach glühendes Eisen, und beim Verdampfen einer durch Auflösen von Eisen in bromhältigem Wasser hergestellten Lösung als grünlich gelbes, krystallinisches Pulver, das 6 Molecüle Krystallwasser enthält, dargestellt. Das Präparat ist äusserst zerfliesslich, in Wasser und Alkohol löslich, oxydirt sich rasch an der Luft, und wird daher wegen der leichten Zersetzlichkeit am zweckmässigsten ex tempore bereitet.

Das Ferrum chloratum, $FeCl_2 + 4H_2O$, Eisenchlorür, theilt die Unbeständigkeit sowohl in fester Form, wie in Lösung, mit dem Eisenbromür; wird in gleicher Art erhalten. Man löst Eisen in wässeriger Salzsäure, dampft bei Abschluss der Luft die Lösung mit überschüssigem Eisen ein und filtrirt sie in ein mit concentrirter Salzsäure befeuchtetes Gefäss; es scheidet sich das Salz mit 4 Molecülen Wasser in schwach bläulichen Krystallen aus. Leitet man in die filtrirte Lösung Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung, so erhält man das Salz gleichfalls krystallinisch abgeschieden. Dasselbe ist in $^3/_4$ seines Gewichtes Wasser auch in Weingeist

löslich. Aus Aetherweingeist erhält man ein Salz, das 2 Molecüle Wasser enthält. Dieses bildet sich auch im Sonnenlichte in einer ätherischen Lösung von Eisenchlorid durch Reduction. Die wässerige, selbstverständlich gar nicht haltbare Lösung dieses Salzes ist nach mehreren Pharmacopoeen als Liquor Ferri chlorati mit 10·8 Procent Eisengehalt und dem specifischen Gewichte 1·25 vorräthig zu halten.

Das Ferrum jodatum, Eisenjodür, FeJ_2, wird gleichfalls seiner Unbeständigkeit wegen nur ex tempore, und zwar in Syrupform hergestellt. Eisen und Jod verbinden sich leicht, und zwar unter Wärmeentwicklung sowohl beim Zusammenreiben der trockenen Substanzen für sich, als unter Wasser. Wird Jod und Eisen bei Luftabschluss erhitzt, so bildet sich geschmolzenes Jodeisen, das eine grünlich weisse, blätterig krystallinische, bei 177° schmelzende Masse bildet, die in Wasser sehr leicht löslich ist, an der Luft sich schnell in basisches Oxydsalz verwandelt.

Die Mengenverhältnisse, unter welchen die Bildung von Eisenjodür erfolgt, sind $Fe = 56 + 2\,J = 254$ geben $FeJ_2 = 310$ Gewichtstheile. Stellt man auf nassem Wege das Eisenjodür dar, so muss ein Ueberschuss von der theoretischen Eisenmenge genommen werden, um die Folgen einer eingetretenen Oxydation sofort rückwirkend zu machen; es ist auch jede Erhitzung dadurch zu vermeiden, dass man die Reaction nicht zwischen der ganzen Menge der Bestandtheile, sondern nur allmälig eintreten lässt. (Vgl. pag. 217: Syrupus Ferri jodati.)

Wird die erhaltene Lösung in Berührung mit Eisen, also am einfachsten in eiserner Schale und bei Abschluss der Luft verdampft, so erhält man Krystalle, die aus $FeJ_2 + 4$ aq. bestehen, aber fast eben so unbeständig wie die Lösung sind.

Charaktere der Eisensalze.

Das Eisen fungirt in den Verbindungen, die es bildet, entweder als zwei- oder als dreibasisches Element, und wurden von jeher die Sauerstoffverbindungen in Oxydul- und Oxydverbindungen unterschieden; in ersteren ist das Eisen zweiwerthig, in den letzteren dreiwerthig. Man kann aber auch, ausgehend von den Sauerstoffverbindungen, im Eisenoxyd Fe_2O_3 das Eisenatom als vierwerthig gelten lassen, derart, dass von den im Oxyd vorhandenen zwei Atomen je eine Affinität derselben zur Bindung untereinander verwendet wird, so dass von jedem Atome noch drei Affinitäten zur Bindung für andere Elemente disponibel sind. Um auch die Nomenclatur der Eisenverbindungen mit diesen Anschauungen in Einklang zu bringen, pflegt man alle Verbindungen des Eisens, in welchem nur zwei freie Affinitäten wirksam sind, Ferroverbindungen, diejenigen Eisenverbindungen aber, in welchen drei Affinitäten in Wirksamkeit sind, Ferriverbindungen zu nennen. Darnach sind mit Rücksicht auf die ältere Nomenclatur die Oxydulsalze Ferrosalze, die Oxydsalze aber Ferrisalze.

a) der Ferrosalze,

Die Eisenoxydulsalze, Ferrosalze, entstehen beim Auflösen des Eisens oder des Schwefeleisens in verdünnten Säuren und bilden sich bei der Reduction der Oxydsalze. Sie sind meist krystallisirbar, in wasserfreiem Zustande meist weiss, im wasserhältigen bläulichgrün oder grün, reagiren neutral; viele sind in Wasser löslich, in Weingeist sind fast alle unlöslich. Sie oxydiren sich leicht an der Luft und bilden basische Oxydsalze; beim Glühen erleiden sie eine Zersetzung und werden zu Oxyd verwandelt. Sie reduciren Chromsäure, Uebermangansäure zu Oxyd, Quecksilberchlorid zu Chlorür, jodsaures Salz zu Jodmetall.

Alkalien, kohlensaure Alkalien, beim Erwärmen auch die Bicarbonate, erzeugen weisse Fällungen, die an der Luft alsbald grün oder braun gefärbt werden. Ferrocyankalium gibt bei Abschluss der Luft einen weissen, bei Zutritt von Sauerstoff bald blau gefärbten Niederschlag. Wesentliche Unterscheidungsmittel von den Oxydsalzen geben die Reactionen mit Ferricyankalium, mit Gerbsäure und mit Rhodankalium; ersteres Reagens fällt Oxydulsalze blau; Oxydsalze erzeugen eine dunklere Färbung. Die beiden letzteren Reagentien erzeugen in reinen Ferrolösungen keine Färbung, erst wenn durch Luftzutritt Oxydation erfolgt, entsteht durch Gerbsäure eine tintenblaue, durch Rhodankalium eine rothe Färbung.

Die Eisenoxydsalze entstehen durch Auflösen des Eisenoxydhydrats in den Säuren oder aus den Oxydulsalzen in Folge ihrer Oxydation; sie bilden neben den normalen auch basische, lösliche und unlösliche Salze, reagiren sauer, sind wasserfrei, meist weiss, wasserhältig, gelblich oder braun; einige Salze, z. B. das Nitrat, geben farblose, andere gelbe oder braunrothe Lösungen. Die verdünnten Lösungen werden beim Erhitzen dunkler, indem sich lösliches, basisches Salz bildet. Beim Erhitzen der neutralen oder der mit essigsaurem Natrium versetzten Lösungen fällt unlösliches basisches Salz oder Oxydhydrat. Auch auf Zusatz von Alkalisalzen oder von concentrirten Säuren werden manche lösliche basische Salze zersetzt. *b*) der Ferrisalze.

Oxydirbare Körper, schweflige Säure, phosphorige Säure und deren Salze, unterschwefligsaures Natron, Zinnchlorür, Eisen, Zink, selbst Kupfer reduciren die Oxydsalze zu Oxydulsalzen; durch Schwefelwasserstoff wird unter Ausscheidung von Schwefel durch Jodkalium unter Abscheidung von Jod Reduction bewirkt, desgleichen bei Einwirkung des Lichtes durch organische Substanzen, Aether, Alkohol, Weinsäure, Gallussäure etc. Alkalien, Carbonate und Bicarbonate fällen aus den Lösungen der Oxydsalze Eisenoxydhydrat; die Gegenwart vieler organischer Substanzen, Weinsäure, Zucker, Citronsäure, selbst zerfasertes Papier hindern die Fällung.

Ferrocyankalium fällt aus angesäuerten, nicht aus alkalischen Lösungen bei grösserer Verdünnung Berlinerblau, das in verdünnten Säuren — Oxalsäure ausgenommen — und in Alkali nicht löslich ist. Der bei Zusatz von überschüssigem Ferrocyankalium erhaltene Niederschlag ist in reinem, nicht in salzhältigem Wasser löslich. Von den Oxydulsalzen sind die Oxydsalze durch ihr Verhalten zu Ferricyankalium, zu Rhodankalium, Gerb- und Gallussäure, sowie zu bernstein- und benzoësaurem Natrium gekennzeichnet. Salicylsäure erzeugt nur in neutralen Lösungen eine violette, Essig- und Meconsäure eine blutrothe Färbung, die durch freie Säuren wieder aufgehoben wird.

Quecksilber und dessen Verbindungen.

Hydrargyrum. Quecksilber. Hg. Moleculargewicht 200.

Das Quecksilber, wie es aus den Hüttenwerken in Originalverpackung in gegerbten Schaffellbeuteln oder schmiedeeisernen Flaschen in den Verkehr gelangt, enthält nur wenige fremde Metalle als Verunreinigung und ist durch seine metallisch glänzende, silberweisse Oberfläche, die auch beim Schütteln weder matt noch schmutzig wird, als reines Metall zu erkennen. Erst bei längerem Gebrauche wird es durch eingemengten Staub, sowie durch etwas Quecksilberoxyd und fremde Metalle, insbesondere Zink, Zinn, Wismuth etc., verunreinigt, verliert dadurch an der Oberfläche seinen Metallglanz und bedeckt sich mit einem schillernden Häutchen oder einem grauen, pulverigen Anflug, der beim Abstreifen mit einer trockenen Glasplatte oder mit Cartonpapier immer wieder erscheint. Stärker verunreinigtes Quecksilber zertheilt sich zwar auch wie reines Quecksilber, das man auf eine Glasplatte fallen lässt, in kleine Kügelchen, dieselben sind jedoch nicht so beweglich, rein kugelig, sondern verlängern sich beim Ablaufen an einer sanft geneigten Fläche und hinterlassen einen Anflug; sie ziehen, wie man sagt, einen Schweif. Von den gröberen Verunreinigungen lässt sich das Quecksilber befreien, wenn man es durch Baumwolle oder auch durch ein Papierfilter, dessen Spitze durch einen feinen Nadelstich durchlöchert ist, laufen lässt. Die vollständigere Reinigung muss, wenn dieselbe nur durch organischen, fettigen Schmutz verursacht ist, durch wiederholtes Ausschütteln mit reinem Wasser, indem sich der schwärzliche Staub, mit Spuren feinst vertheilten Quecksilbers gemengt, ansammelt oder, wenn metallische Verunreinigungen vorhanden sind, durch chemische Mittel vorgenommen werden. Eine sichere Probe, ob das Quecksilber Reinigung des Quecksilbers.

fremde Metalle enthält, besteht darin, dass man eine Probe in Salpetersäure löst, die Lösung zur Trockene verdampft und den Rückstand glüht; er muss, ohne einen Rückstand zu lassen, sich verflüchtigen.

Die Reinigung des Quecksilbers nimmt man in der Art vor, dass man das Quecksilber in hohe Cylinder, welche verdünnte Salpetersäure oder eine Chromsäurelösung (5 Gramme Kaliumbichromat und einige Cubikcentimeter Schwefelsäure im Liter enthaltend) oder verdünnte Eisenchloridlösung enthalten, im feinsten Strahle fliessen lässt, dasselbe mit diesen Lösungen wiederholt und andauernd schüttelt und dann in gleicher Weise mit Wasser wäscht und trocknet.

Durch Destillation bei Abschluss der Luft lässt sich reinstes Quecksilber erhalten, wenn man etwas Schwefel, wodurch die flüchtigen fremden Metalle in Schwefelmetalle überführt werden, dem Quecksilber beimengt.

Eigenschaften. Das Quecksilber besitzt bei 14·5° das specifische Gewicht 13·573, erstarrt bei —39·4°, siedet bei 357·25°, übt indess schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Tension aus, wie sich an Goldplättchen nachweisen lässt, die in verschlossene, quecksilberhältige Flaschen längere Zeit eingehängt werden; sie erscheinen mit einem weissen Anfluge überzogen. An feuchter Luft überzieht sich das Quecksilber mit einer dünnen Oxydhaut. In trockener Luft hält es sich unverändert. Wird es längere Zeit in einer seinem Siedepunkte nahen Temperatur erhalten, so verwandelt es sich in rothes Quecksilberoxyd, Mercurius praecipitatus per se.

Beim Schütteln mit verschiedenen Flüssigkeiten, Terpentinöl, Salmiaklösung, Essigsäure, Aether, selbst mit Wasser, lässt sich das Quecksilber in feine Vertheilung bringen. Auch durch Verreiben mit verschiedenen, chemisch nicht auf Quecksilber wirkenden Substanzen, Schwefel, Graphit, Kreide, Zucker, Fett u. dergl., verwandelt es sich in eine graue Masse — extinguirtes Quecksilber — die indess nur aus sehr feinen Kügelchen besteht, welche durch die dazwischen gelagerten fremden Stoffe auseinander gehalten werden. Zahlreiche derartige Verreibungen waren unter dem Namen Aethiops (cretaceus, graphiticus, saccharatus, gummosus etc.) Gegenstand arzneilicher Verwendung.

Das Quecksilber wird auch von der concentrirtesten Salzsäure, selbst in der Wärme, nicht angegriffen. Salpetersäure löst es in der Kälte zu Oxydulnitrat, beim Kochen mit überschüssigem Quecksilber bildet sich basisches Oxydulnitrat, das beim Erkalten krystallinisch abgeschieden wird. Ueberschüssige Salpetersäure bildet Oxydnitrat. Königswasser bildet Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxyd. Verdünnte Schwefelsäure greift Quecksilber nicht an, concentrirte heisse Säure bildet Mercurisulfat; bei überschüssigem Quecksilber entsteht, wenn die Hitze nicht bis zum Sieden gesteigert ist, Mercurosulfat. Chlor, Brom, Jod vereinigen sich directe mit dem Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Verhalten der Quecksilber-Verbindungen. Das Quecksilber fungirt als zweiwerthiges Element; dabei sind jedoch zwei Verbindungsverhältnisse zu unterscheiden. Die eine Reihe Verbindungen enthält 1 Atom Quecksilber, dessen beide Affinitäten in Wirksamkeit treten. Man nennt sie Mercuriverbindungen; sie entsprechen den Oxydverbindungen HgO. Die andere Reihe von Verbindungen enthält zwei Quecksilberatome, die durch je eine Affinität untereinander zusammengehalten werden und sonach noch zwei Affinitäten frei haben, mit welchen sie mit anderen Elementen oder Radicalen Verbindungen bilden. Diese entsprechen den Oxydulverbindungen Hg_2O und werden als Mercuroverbindungen bezeichnet.

Die Quecksilberoxydulsalze, Mercurosalze, haben verschiedene Entstehungsweisen. Einige werden durch Auflösen des Quecksilbers in Säuren, andere durch Einwirkung des metallischen Quecksilbers auf Quecksilberoxydsalze, die schwerer löslichen auf dem Wege der Substitution gewonnen. Von den bekannteren Salzen ist nur das salpetersaure in Wasser in erheblicherer Menge löslich; das Acetat und Sulfat sind schwer, die Halogenverbindungen ganz unlöslich. Die löslichen werden durch viel Wasser in unlösliche basische und lösliche saure Salze zerlegt. Beim Kochen tritt

eine Zersetzung in Metall und in eine Oxydverbindung ein; derartige Zersetzungen bewirkt auch das Licht. Die in Wasser unlöslichen Salze lösen sich meist in verdünnter Salpetersäure. Die normalen Salze reagiren sauer, schmecken metallisch, wirken giftig, im Allgemeinen jedoch minder heftig, als die Mercuriverbindungen.

Die für Mercuroverbindungen charakteristischen Reactionen sind folgende:

Alkalien zersetzen die Quecksilberoxydulsalze unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlags von Quecksilberoxydul, der in Salpetersäure nicht löslich ist. Ammoniak scheidet gleichfalls einen schwarzen Niederschlag ab, derselbe enthält jedoch auch metallisches Quecksilber, stickstoffhältige Verbindungen des Quecksilbers (Quecksilberbasen) neben Oxydul und mitunter auch Oxyd.

Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle erzeugen selbst in den verdünntesten Lösungen einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür, $Hg_2 Cl_2$, der in Salzsäure und kalter Salpetersäure unlöslich ist, durch Alkalien und Ammoniak geschwärzt wird.

Jodkalium erzeugt einen grünlichgelben Niederschlag, der durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels in Folge von Zerlegung in metallisches Quecksilber, das sich ausscheidet, und in Quecksilberjodid, $Hg J_2$, das sich löst, und eine schwärzliche Färbung annimmt.

Schwefelwasserstoff fällt aus Quecksilberoxydullösungen sofort schwarzes Schwefelquecksilber, das $Hg S$ und Hg enthält, beim Kochen mit Salpetersäure eine weisse, unlösliche Verbindung, die aus $2 Hg S + Hg (NO_3)_2$ besteht, abscheidet, während salpetersaures Quecksilber in Lösung bleibt und vollständig nur vom Königswasser gelöst wird.

Chromsaures Kalium erzeugt einen rothen, Ferrocyankalium einen weissen, Ferricyankalium einen rothbraunen Niederschlag, der nach längerer Zeit weiss wird.

Die Quecksilberoxydsalze, Mercuriverbindungen, werden gleichfalls durch Auflösen des Metalls in heissen Säuren, ferner durch Oxydation der Oxydulsalze, endlich durch doppelte Zersetzung erhalten. Die Halogenverbindungen entstehen durch directe Vereinigung der Elemente. Die neutralen Salze, welche nicht färbende Säuren enthalten, sind farblos, die basischen meist gelb gefärbt. Sie schmecken widrig metallisch, sind höchst giftig, reagiren sauer, werden durch viel Wasser, die Halogenverbindungen ausgenommen, in basische und saure Salze zerlegt. Die in Wasser unlöslichen Salze sind insgesammt in Salzsäure oder Salpetersäure, meist auch in Chlorammonium oder Ammoniumnitrat löslich.

Fixe Alkalien fällen aus Mercuriverbindungen zunächst rothbraune, basische Salze, welche durch überschüssiges Kali in gelbes Oxyd übergehen; bei Anwesenheit von viel freier Säure oder von anderen Salzen entsteht der Niederschlag entweder gar nicht oder erst nach langer Zeit; sind Ammoniaksalze vorhanden, so erscheint ein weisser Niederschlag. Bei Gegenwart organischer Substanzen ist mitunter der Niederschlag in Folge von Reduction schwarz. Ammoniak und kohlensaures Ammonium erzeugen in Quecksilberoxydsalzen einen weissen, aus Mercurammoniumverbindungen bestehenden Niederschlag. Kohlensaure Alkalien fällen rothbraune, basische Salze. Bicarbonat wirkt auf Quecksilberchlorid nur dann fällend, wenn letzteres im Ueberschusse vorhanden ist.

Jodwasserstoff und Jodkalium erzeugen im ersten Augenblicke einen gelben, aber schnell roth werdenden Niederschlag von $Hg J_2$, der sowohl im Ueberschusse von Quecksilberchlorid, wie von Jodkalium gelöst wird.

Schwefelwasserstoff erzeugt in Quecksilberlösungen, wenn das Salz in etwas erheblicher Menge vorhanden ist, erst einen weissen, auf Zusatz von etwas mehr Reagens gelben, dann braunen, endlich schwarz werdenden Niederschlag, der aus Schwefelquecksilber, $Hg S$, besteht und sich nur in Königswasser, nicht in Salpetersäure löst, auch von Schwefelkalium und Schwefelnatrium, nicht aber von Schwefelammonium zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst wird. Eine mit so viel Chlornatrium

versetzte Lösung von Quecksilberchlorid, dass sie nicht mehr von Kaliumhydroxyd gefällt wird, wird auch durch Schwefelwasserstoff nicht oder nur unvollkommen gefällt.

Kaliumdichromat fällt Quecksilberchlorid nicht, Lösungen von Nitrat oder Sulfat, falls sie nicht zu verdünnt sind, gelbroth.

Mercuri- und Mercuroverbindungen werden durch reducirend wirkende Verbindungen, insbesondere durch Zinnchlorür, Eisenvitriol, phosphorige oder schweflige Säure, organische Substanzen in der Kälte, jedenfalls in der Wärme unter Abscheidung von metallischem Quecksilber gefällt. Hemmend auf diese Fällung wirkt die Gegenwart von viel Alkalichlorid. Alle sogenannten unedlen Metalle scheiden gleichfalls das Quecksilber elementar aus dessen Verbindungen ab. Taucht man in die Lösung eines Quecksilbersalzes ein blankes Kupferblech oder einen blanken Kupferdraht, so beschlägt sich derselbe mit einem grauen Ueberzug, der beim Reiben mit Filterpapier eine silberweisse Farbe annimmt. Erhitzt man derartige Beschläge in einem engen Proberöhrchen, so verflüchtigt sich das Quecksilber und setzt sich an der kälteren Stelle des Röhrchens als Beschlag an, der, wenn er nicht schon Quecksilberkügelchen zu erkennen gibt, sich als Quecksilberbeschlag verräth, wenn man Joddämpfe darüber leitet und dann etwas erwärmt, wobei sich rothes Quecksilberjodid bildet.

Alle Quecksilberverbindungen kennzeichnen sich auch dadurch, dass sie sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigen und dass sie, mit wasserfreien Alkalicarbonaten oder mit gepulvertem Aetzkalk gemengt und erhitzt, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt werden. Nimmt man diese Zersetzung in einem engen Glasröhrchen vor, so setzt sich das Quecksilber im kälteren Theile der Röhre ab und lässt sich als solches weiter nachweisen.

Nachweis. Die beiden letzt angeführten Reactionen sind besonders geeignet, um das Quecksilber in Untersuchungsobjecten nachzuweisen. Zu dem Ende wird das zerkleinerte Untersuchungsobject in einem langhalsigen Kolben mit verdünnter Salzsäure übergossen, gelinde erwärmt und entweder Chlorgas eingeleitet oder eine Lösung von chlorsaurem Kalium in kleinen Portionen eingetragen, bis die vollkommene Zersetzung der organischen Substanz erfolgt ist. Man lässt den Kolben bis zur Entfernung des freien Chlors in gelinder Wärme stehen und leitet schliesslich, um die Entfernung des Chlors vollkommen zu bewirken, Kohlensäuregas ein. Hat man nur sehr geringe Mengen Quecksilber zu vermuthen, so schüttelt man die erhaltene Lösung mit einigen Grammen reducirtem, metallischem Kupfer oder mit zerschnittenem, dünnem Kupferblech und lässt sie einige Stunden stehen; hierauf wird das Kupfer von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser, Alkohol und Aether aufeinanderfolgend gewaschen, getrocknet und zu einem möglichst kleinen Volum zusammengepresst in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre gebracht, deren anderer Theil über dem Kupfer zu einer Capillare ausgezogen wird. Erhitzt man das Kupfer alsdann bis zum Glühen, so verflüchtigt sich das Quecksilber und kann im engeren Theile der Röhre nachgewiesen werden.

Die kleinsten Spuren Quecksilber lassen sich mittelst Elektrolyse abscheiden, wenn als elektronegativer Pol ein Goldplättchen, als positiver ein Platinblech verwendet wird. Das Goldplättchen bekleidet sich allmälig mit einem grauen Ueberzug, der wie der Beschlag auf Kupfer näher zu untersuchen ist.

Bei etwas erheblicherem Quecksilbergehalte lässt sich derselbe in der salzsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff nachweisen, wenn man die damit gesättigte Flüssigkeit im bedeckten Gefäss etwa 24 Stunden stehen lässt und den abgeschiedenen schwarzen Niederschlag auf einem Filter sammelt, nach vollständigem Auswaschen in heisser Salzsäure unter Zusatz von etwas Chlorwasser oder Bleichkalklösung auflöst, die filtrirte Lösung durch Erwärmen von Chlor befreit und hierauf mit den charakteristischen Reactionen auf Quecksilber prüft.

Hydrargyrum bichloratum ammoniatum. Quecksilberammoniumchlorid.


NH_2HgCl (?); $NHg_2Cl + NH_4Cl$.

Hydrargyrum praecipitatum album; Mercurius praecipitatus albus. Quecksilberamidochlorid.

Der weisse, sogenannte unschmelzbare Präcipitat der Pharmacopoeen stellt sich nach den neueren Untersuchungen als eine Doppelverbindung des Dimercurammoniumchlorids mit Chlorammonium dar und unterscheidet sich von dem schmelzbaren Präcipitat in seiner Zusammensetzung dadurch, dass letzterer aus 1 Molecül Dimercurammoniumchlorid und 3 Molecülen Salmiak besteht, während das officinelle Präparat gleiche Molecüle beider Componenten enthält.

Das Dimercurammonium ist als solches nicht dargestellt, lässt man aber auf Quecksilberoxyd Ammoniakgas oder wässeriges Ammoniak einwirken, so bildet sich aus $2\,HgO$ und NH_3 eine Verbindung, die man früher Quecksilberoxydammoniak nannte, sich jedoch bei näherer Untersuchung als eine selbstständige Verbindung von stark basischen Eigenschaften darstellt, die mit Säuren sich zu Salzen, analog dem Kaliumhydroxyd, vereiniget und als ein Ammoniumhydroxyd aufzufassen ist, in welchem die 4 Wasserstoffatome durch die 2 bivalenten Quecksilberatome ersetzt sind. Das Quecksilberoxydammoniak stellt sich demnach, wenn man den Atomcomplex NHg_2 als Dimercurammonium bezeichnet, als Dimercurammoniumhydroxyd in Verbindung mit 1 Molecüle Wasser dar. Aus $2\,HgO + NH_3$ wird $NHg_2\,OH + H_2O$. Diese Verbindung verliert beim Stehen über Schwefelsäure 1 Molecül Wasser und wird dadurch zu Dimercurammoniumhydroxyd $NHg_2\,OH$; erwärmt man aber die Verbindung $NHg_2\,OH + OH$ in einem Ammoniakstrome, so tritt bei 100^0 noch weiter Wasser aus und man erhält das Anhydroxyd der Base, Dimercurammoniumoxyd N_2Hg_4O, analog dem K_2O zusammengesetzt. Diese Verbindung ist äusserst heftig explodirbar und bildet mit Wasser wieder die wasserhältige Base, welche, auf Platinblech über der Lampe erhitzt, gleichfalls explodirt, vorsichtig aber in kleinen Mengen im Luftbade erwärmt sich langsam zersetzt. Constitution.

Das wasserhältige Dimercurammoniumchlorid $NHg_2Cl + H_2O$ entsteht, wenn die vorerwähnte Base mit der berechneten Menge Salzsäure behandelt oder über Quecksilberoxychlorid ein Strom trockenen Ammoniakgases geleitet wird, am leichtesten, wenn man den weissen Präcipitat mit kaltem Wasser längere Zeit auswäscht oder mit Wasser, besser mit Kalium- oder Natriumhydroxyd bis zum Kochen erwärmt. Das Dimercurammoniumchlorid ist ein gelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver, das sich leicht in Salzsäure und Salpetersäure löst, durch überschüssiges Kaliumjodid oder Sulfid vollständig zersetzt wird. Entstehung und Darstellungsweisen.

Das Dimercurammoniumchlorid bildet mit Ammoniumchlorid Doppelverbindungen, von welchen die eine den unschmelzbaren, die andere den schmelzbaren Präcipitat darstellt.

Der unschmelzbare wird erhalten, wenn man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit wenig überschüssigem Ammoniak versetzt. Der entstandene Niederschlag darf nur mit wenig kaltem Wasser und nicht zu lange ausgewaschen werden, weil ihm durch längeres Auswaschen Ammoniumchlorid entzogen wird und dann gelbes Dimercurammoniumchlorid zurückbleibt, das übrigens wieder weiss wird, wenn man es mit einer Lösung von Ammoniumchlorid behandelt.

Die Reaction zwischen Quecksilberchlorid und Ammoniak vollzieht sich nach dem Schema $2\,HgCl_2 + 4\,NH_3 = 2\,(NH_2HgCl) + 2\,(NH_4Cl)$, sonach sind die theoretischen Mengen von $HgCl_2$ 542 Gewichtstheile und 680 Gewichtstheile Ammoniakflüssigkeit mit 10 Procent Ammoniak. Es fordern also 50 Gramme $HgCl_2$ 62·7 Gramme Ammoniakflüssigkeit zur Bildung des Präparates und es bleiben von der in der Pharmacopoe vorgeschriebenen Menge 12·3 Gramme im Ueberschusse.

Der weisse, unschmelzbare Präcipitat stellt nach dem Trocknen eine amorphe, weisse, zusammenhängende Masse dar, welche sich leicht zerreiben lässt. Eigenschaften.

Er schmeckt widrig-scharf-metallisch und wirkt giftig. In Weingeist ist er unlöslich, mit Wasser gekocht, wird er gelb, in der wässerigen Lösung lässt sich Chlor und Ammoniak nachweisen, Säuren lösen ihn zu Quecksilberammoniumdoppelsalzen auf. Aetzalkalien in verdünntem Zustande entwickeln beim Erwärmen Ammoniak unter Abscheidung von Dimercurammoniumchlorid. Lösungen von Kaliumjodid, Natriumthiosulfat und von Sulfid, entwickeln in der Hitze gleichfalls Ammoniak unter Bildung von Quecksilberjodid, beziehungsweise Sulfid. Beim Erhitzen in einer Proberöhre findet vollständige Zersetzung statt; ohne dass Schmelzung eintritt, entwickelt sich Stickstoff und Ammoniak, es sublimirt Quecksilberchlorür, das zuweilen geschwärzt wird, $NHg_2Cl + NH_4Cl = Hg_2Cl_2 + NH_3 + N$. Wird eine alkoholische Jodlösung mit weissem Präcipitat in Berührung gebracht, so explodirt nach einiger Zeit das Gemenge mit grosser Heftigkeit; gleiches erfolgt beim Zusammenreiben von 4 Atomen Jod und 3 Molecülen weissen Präcipitates; Chlor und Brom wirken ähnlich. Schüttelt man 2·26 Gramme Präcipitat, 1·52 Gramm Jod und 6·3 Cubikcentimeter Wasser in einem Kölbchen, so entwickelt sich unter gefahrlosen Verpuffungen, die innerhalb einiger Stunden sich zeitweise einstellen, Stickstoff und Ammoniak. Gelindes Erwärmen beschleunigt die Reaction; wird das Wasser durch Alkohol ersetzt, so steigert sie sich zu gefährlicher Heftigkeit.

Schmelzbarer Präcipitat.

Der schmelzbare, weisse Präcipitat entsteht, wenn man den unschmelzbaren in einer Salmiaklösung kocht, oder wenn man in ein kochendes Gemisch von Salmiak und Ammoniak so lange Quecksilberchloridlösung zutröpfelt, als sich der Niederschlag wieder löst und dann erkalten lässt. Nach den Pharmacopoeen, welche diesen Präcipitat darstellen lassen, soll eine Lösung von Ammoniumquecksilberchlorid (Alembrothsalz) mit einer Lösung von Natriumcarbonat gefällt werden. Dessen empirische Zusammensetzung ist $HgCl_2 + 2NH_3$; seinen Eigenschaften nach ist er eine Doppelverbindung, bestehend aus $NHg_2Cl + 2NH_4Cl$; erhitzt man ihn mit verdünnter Kalilauge, so werden drei Viertel seines Gesammtstickstoffes als Ammoniak entwickelt, im Rückstande bleibt gelbes Dimercurammoniumchlorid. Er schmilzt beim Erhitzen, bevor er zersetzt wird.

Prüfung.

Bei der Prüfung des Präparates auf seine Reinheit ist vor Allem darauf zu sehen, dass es, kurze Zeit mit Wasser geschüttelt, ein Filtrat gebe, welches durch salpetersaure Silberlösung nur schwach getrübt werde, mit Kali behandelt, unter Abscheidung eines gelben Körpers, Ammoniak entwickle und beim Erhitzen des trockenen Präparates ohne Rückstand sich verflüchtige, ohne zu schmelzen. In verdünnter Salpetersäure soll es sich vollständig lösen

Hydrargyrum bichloratum corrosivum. Aetzendes Quecksilberchlorid. $HgCl_2$.

Moleculargewicht 271.

Mercurius sublimatus corrosivus. Aetzsublimat.

Das Quecksilberchlorid wird fabriksmässig aus Quecksilbersulfat und Chlornatrium durch Sublimation bereitet. Im Kleinen wird es durch Lösen des Quecksilbers in einem erwärmten Gemische aus 1 Theil Salpetersäure und 2 Theilen concentrirter Salzsäure oder auch durch Auflösen von Quecksilberoxyd und verdünnter Salzsäure hergestellt. Die mit Königswasser hergestellte Lösung wird zur Trockene verdunstet und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die mit Quecksilberoxyd erhaltene salzsaure Lösung gibt nach dem Erkalten sofort reine Krystalle, vorausgesetzt, es waren die Materialien rein und die Salzsäure nicht in grösserem Ueberschusse verwendet.

Zum arzneilichen Gebrauch soll das durch Sublimation dargestellte Quecksilberchlorid verwendet werden.

Eigenschaften.

Der Aetzsublimat stellt weisse, durchscheinende, schwere krystallinische Massen dar, die weder geritzt noch zerrieben ein gelbes Pulver geben. Er schmilzt bei ungefähr 265° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 293° siedet. Das Quecksilberchlorid

löst sich bei 15° in 16 Theilen, bei 100° in 2 Theilen Wasser. Die Lösung röthet Lackmus, enthält sie aber Chlornatrium oder andere gegen Lackmus indifferente Salze, so verliert sie die saure Reaction; von Alkohol wird das Salz viel leichter gelöst, indem es nur 2½ Theile bei gewöhnlicher Temperatur bedarf. Fast ebenso leicht löslich ist es in Aether. Schüttelt man eine wässerige Sublimatlösung mit Aether, so geht der grössere Theil desselben in den Aether über. Aus allen diesen Lösungen verflüchtigen sich beim Sieden nachweisbare Mengen Quecksilberchlorid. Salzsäure, Salpetersäure, selbst concentrirte Schwefelsäure bewirken keine Zersetzung, aber vollständige Lösung.

Das Quecksilberchlorid wird durch viele Metalle, sowie durch leicht oxydirbare anorganische und auch durch organische Verbindungen zerlegt und entweder in Quecksilberchlorür oder metallisches Quecksilber verwandelt. Die Einwirkung des Lichtes begünstigt die Reduction.

Mit vielen Metallchloriden liefert das Quecksilberchlorid krystallisirbare Doppelverbindungen, die eine neutrale Reaction besitzen und zumeist in Wasser leichter als das Quecksilberchlorid löslich sind. Auch mit concentrirter Salzsäure vereinigt es sich zu einer krystallinischen Verbindung. Es besitzt eine grosse Neigung, mit Quecksilberoxyd basische Salze — Oxychloride — zu bilden, die, je nach ihrem Entstehen, verschiedene Zusammensetzung zeigen. Sie entstehen bei Einwirkung von Quecksilberchloridlösungen auf Quecksilberoxyd in der Kälte, oder durch Fällung derselben mit unzulänglichen Mengen Alkali, auch durch Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf Quecksilberoxyd. Bemerkenswerth ist, dass die gelbe und die rothe Modification des Quecksilberoxyds sich auch in den Oxychloriden wieder finden und durch Kali aus denselben in der gelben oder rothen Form abgeschieden werden.

Die Reinheit des Quecksilberchlorids ergibt sich aus der rein weissen Farbe, der vollständigen Löslichkeit in Aether, Alkohol und Wasser und aus der vollständigen Flüchtigkeit. Eine neuerer Zeit beobachtete Verunreinigung mit Arsen macht die Probe auf dieses Element nöthig. Sie wird nach Vorschrift der Pharmacopoe (Bd. III, pag. 110) derart vorgenommen, dass aus einer Probe durch Schwefelwasserstoff die fällbaren Metalle abgeschieden, der erhaltene Niederschlag gewaschen und dann mit verdünntem Ammoniak ausgelaugt wird. Das ammoniakale Filtrat darf nach dem Ansäuern mit Salzsäure keinen eigelben Niederschlag absetzen, der auf Arsen weiter zu prüfen wäre. Prüfung.

Hydrargyrum chloratum mite. Mildes Quecksilberchlorür. Hg_2Cl_2.

Moleculargewicht 471.

Hydrargyrum chloratum mite praecipitatione paratum. Hydrargyrum chloratum mite sublimatione paratum. Calomel via humida. Calomelas. Mercurius dulcis. Quecksilberchlorür.

Die Pharmacopoe hat neben dem seit jeher arzneilich verwendeten, durch Sublimation gewonnenen Quecksilberchlorür auch die auf nassem Wege dargestellte Verbindung als officinell aufgenommen und durch die Bezeichnungen „praecipitatione“ und „sublimatione paratum“ die beiden Präparate unterschieden. Ersteres wird auch als Calomel via humida, letzteres schlechtweg als Calomel bezeichnet. Daraus ist zu folgern, dass, wenn in ärztlichen Recepten nur Colomel ohne Beisatz verschrieben ist, nur das sublimirte Präparat zu dispensiren sei.

Für die Darstellung des durch Fällung zu gewinnenden Quecksilberchlorürs ist die bisherige, von Wöhler empfohlene Bereitungsvorschrift beibehalten worden, nur mit der Modification, dass die Einleitung der schwefligen Säure in die warme Quecksilberchloridlösung geschehen soll. Die zur Fällung günstigste Temperatur ist bei 70—80°, zweckmässig wählt man auch verdünntere Lösungen des Quecksilber- Bereitung des Calomel via humida.

chlorids, weil in denselben die Zersetzung vollständiger erfolgt. Statt dem von der Pharmacopoe normirten Verhältnisse 1 : 30 wäre das 1 : 50—60 Wasser vorzuziehen. Die von einigen Pharmacopoeen gegebene Vorschrift, aus mit Salpetersäure angesäuerten Quecksilberoxydulnitratlösungen das Quecksilberchlorür durch verdünnte Salzsäure oder durch Chlornatriumlösungen darzustellen, ist für die Darstellung eines Arzneipräparates minder geeignet, weil bei dem einen Verfahren basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul mit niedergerissen wird, indem nur in stark verdünnten salpetersauren Lösungen, die mit Salzsäure versetzt werden, die Umwandlung in Mercuriverbindungen hintangehalten, durch die grössere Verdünnung aber die Fällung basischer Verbindungen begünstigt wird. Bei der Fällung mit Kochsalz gesellt sich diesem Umstande der noch bedenklichere hinzu, dass der Calomelniederschlag hartnäckig Kochsalz zurückhält, wodurch dessen Löslichkeit vermehrt und dadurch die ohnehin kräftigere arzneiliche Wirkung des Präparates gesteigert wird. Vorzuziehen der Fällung mit schwefliger Säure wäre die mit phosphoriger Säure, wodurch schon bei gewöhnlicher Temperatur in der salzsäurehältigen Lösung des Quecksilberchlorids vollständige Fällung erfolgt.

Calomel sublimatione paratum. Die Darstellung des sublimirten Calomels wird im Kleinen derart ausgeführt, dass 4 Theile Sublimat und 3 Theile Quecksilber unter Befeuchtung mit Wasser oder Weingeist innig verrieben in Glaskölbchen oder selbst in Medicinflaschen, die man in's Sandbad stellt, der Sublimation unterworfen werden. Im Grossen stellt man den Calomel aus 3 Theilen trockenem, schwefelsaurem Quecksilberoxyd dar, das mit 2 Theilen Quecksilber und 1·5 Theilen Kochsalz innig gemengt, der Sublimation unterworfen wird. Die Sublimation ist entweder in Kolben oder Retorten vorzunehmen, wenn der gewöhnliche Calomel dargestellt werden soll. Einige Pharmacopoeen, so auch die deutsche, fordern ein Calomel vapore paratum, dessen Gewinnungsweise darin besteht, dass man den Calomeldampf, wie er sich aus dem Sublimationsgefässe entwickelt, entweder Wasserdämpfen begegnen lässt, oder durch einen stark erwärmten Luftstrom in einen weiten Raum abführt, wo die Verdichtung zu einem äusserst feinen Pulver erfolgt; immerhin ist dessen Vertheilung nicht so fein, wie jene des auf dem Wege der Fällung gewonnenen Präparates.

Der durch Sublimation gewonnene Calomel muss für den arzneilichen Gebrauch durch ein dem Arbeiter sehr nachtheiliges Pulverisiren und Schlämmen und nachfolgendes Waschen mit Wasser, zuletzt mit Alkohol, zubereitet werden. Der Dampfcalomel enthält, wenn er mit Wasserdampf gewonnen wurde, Sublimat und muss gleichfalls zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen werden.

Eigenschaften. Das auf trockenem Wege durch Sublimation dargestellte Quecksilberchlorür bildet dichte, krystallinische, etwas durchscheinende Massen, mitunter gut ausgebildete Krystalle des quadratischen Systems, die, gerieben, einen gelben Strich und ein gelbliches, schweres Pulver geben. Der Dampfcalomel ist ein weisses, zartes, erst durch den Druck des Pistills im Porzellanmörser gelb werdendes, staubiges Pulver; das auf nassem Wege dargestellte Präparat ist äusserst fein, mittelst schwefliger Säure gefällt, krystallinisch, geruch- und geschmacklos. Erhitzt färbt sich der Calomel gelb und verflüchtiget sich, ohne vorher zu schmelzen; dessen Dampf erleidet eine Dissociation in Quecksilber und Quecksilberchlorid, und zeigt saure Reaction, die dem festen Präparate fehlt. Am Lichte färbt sich das Quecksilberchlorür dunkler. In Wasser, verdünnter Salzsäure und Salpetersäure ist es unlöslich, kochende Salpetersäure löst es unter Bildung von salpetersaurem Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid. Mit Salzsäure bei Luftzutritt gekocht, bildet sich etwas Quecksilberchlorid, in concentrirter Salzsäure zum Sieden erhitzt, erfolgt theilweise Ausscheidung von metallischem Quecksilber und Lösung von Chlorid. Durch Kochen mit Wasser und vielen Metallen (nicht von Zink), ferner durch erhitzte Zinnchlorürlösung scheidet sich metallisches Quecksilber ab. Alkalichloride, auch Salmiak lösen eine kleine Menge Sublimat; beim Kochen findet Ausscheidung von Quecksilber statt. Chlor verwandelt das Quecksilberchlorür in Chlorid; Brom und Jod verwandeln es

gleichfalls unter Bildung von Bromid und Jodid in Chlorid. Blausäure verwandelt es mit grosser Leichtigkeit in Metall, Quecksilbercyanid und Chlorid. Alkalien und deren Carbonate, sowie Magnesiumoxyd scheiden schwarzes Quecksilberoxydul ab. Ammoniak bildet neben Salmiak auch Mercurammoniumchlorid, NH_2Hg_2Cl, im ammoniakalen Filtrate findet sich noch Quecksilber in erheblicher Menge.

Prüfung.

Bei Prüfung des Quecksilberchlorürs ist vor Allem auf dessen Gewinnungsweise Bedacht zu nehmen (vergl. Bd. III, pag. 111 und 112). Das auf nassem Wege bereitete Präparat kann von der Darstellung her Salpetersäure und Chlornatrium enthalten. Erstere würde sich beim Erhitzen einer Probe in einer engen Proberöhre an den rothen Dämpfen verrathen, welche während der Sublimation des Calomels sich einstellen, letzteres würde sich durch den auch beim stärkeren Erhitzen nicht verflüchtigbaren Rückstand erkennen lassen, der, in eine nichtleuchtende Flamme gebracht, derselben die gelbe Natronfarbe ertheilt. Der Dampfcalomel zeigt, wenn Spuren von Feuchtigkeit ihm anhängen, beim Erhitzen in der Proberöhre stark sauer reagirende Dämpfe, die nicht von Quecksilberchlorid allein herrühren, sondern von Salzsäure verursacht sein dürften. Ob in anderer Art als durch grobe Verwechslung weisser Präcipitat im Calomel vorkommen dürfte, mag unerörtert bleiben. Bei Prüfung auf Mercurammoniumverbindungen kann die einfache Glühprobe nicht in allen Fällen zuverlässig, es wird vielmehr eine besondere Probe mit Kalilauge zu kochen sein, um das Ammoniak frei zu machen.

Quecksilberchlorid kann jeder Calomel enthalten, eine specielle Probe wäre durch Schütteln des Präparates mit Alkohol vorzunehmen. Die abfiltrirte Lösung darf einerseits mit Silbernitratlösung versetzt keine Trübung geben, anderseits nach entsprechender Verdünnung mit Wasser und Erwärmen der Lösung nach Zusatz von einigen Tropfen Zinnchlorürlösung keine metallische Ausscheidung von Quecksilber hervorrufen. Diese Probe ist jedenfalls empfindlicher und auch für die Anwesenheit von Quecksilberchlorid entscheidender als die Prüfung des Schüttelwassers mit Schwefelwasserstoffwasser und Silbernitrat.

Eine Anwesenheit von metallischem Quecksilber im Calomel macht sich zuweilen schon an der graulichen Farbe bemerkbar, auch beim Glühversuche im Proberöhrchen zeigt sich ein Quecksilberanflug. Behandelt man eine Probe mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte, so lässt sich nach kurzem Schütteln im Filtrate durch starkes Schwefelwasserstoffwasser Quecksilber nachweisen.

Die Prüfung dieses Präparates auf Arsen ist jedenfalls ebenso geboten, wie die des Sublimates. Am einfachsten würde sie ausgeführt durch Kochen einer grösseren Probe mit Kalilauge und Prüfung der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung im Marsh'schen Apparate.

Hydrargyrum bijodatum rubrum. Rothes Quecksilberjodid. HgJ_2.

Moleculargewicht 454.

Deutojoduretum hydrargyri.

Bereitungsweise.

Das Quecksilberjodid wird durch wechselseitige Zersetzung einer Quecksilberchlorid- und einer Jodkaliumlösung erhalten; $HgCl_2 + 2KJ = HgJ_2 + 2KCl$. Reibt man eine Lösung von 2 Atomen Jod in Weingeist mit 1 Atom Quecksilber zusammen, so bildet sich allerdings auch Quecksilberjodid, aber dem Präparate ist meist Quecksilberjodür beigemengt. Zur Darstellung des Präparates wird eine Lösung von 4 Theilen Quecksilberchlorid in der zwanzigfachen Menge Wasser mit 5 Theilen Jodkalium in der doppelten Gewichtsmenge Wasser gelöst zusammengemischt, das ausgeschiedene Pulver nach dem Auswaschen im Dunkeln getrocknet und aufbewahrt. Es ist zweckmässig, die Quecksilberlösung in die Jodkaliumlösung einzutragen, weil anfänglich das gebildete Jodid im Jodkalium gelöst bleibt und erst wenn die Umsetzung weiter gediehen, es also am Lösungsmittel fehlt, ausgeschieden wird. Die Fällung hat eine schöne rothe Färbung. Bei dieser Darstellungsweise muss sowohl

ein Ueberschuss von Jodkalium, wie auch von Quecksilberchlorid vermieden werden. weil beide lösend und auch durch Bildung von Doppelsalzen verändernd auf das gebildete Quecksilberjodid einwirken.

Eigenschaften. Das Quecksilberjodid ist in Wasser nahezu unlöslich, im kochend-heissen Alkohol ist es erheblich löslich und krystallisirt beim Erkalten in Quadrat-Octaëdern heraus. Besonders schöne Krystalle mit Demantglanz von grünem Reflex werden erhalten, wenn das Quecksilberjodid in concentrirter, siedend heisser Salzsäure gelöst wird und man die Lösung sehr langsam erkalten lässt. Aether, Chloroform, Glycerin, fette Oele, Essigsäure, Salpetersäure von 1·20 specifischem Gewichte, Jodwasserstoff, viele Ammoniumsalze, Lösungen vieler Chlor- und Jodmetalle wirken namentlich in der Wärme lösend. Aus vielen dieser Lösungsmittel, sowie auch aus den Mischungen von Jodkalium und Quecksilberchlorid scheidet sich das Quecksilberjodid im ersten Augenblicke in gelber Form oder in gelben Krystallen aus, die jedoch alsbald in die rothe Modification übergeht. Wird Quecksilberjodid bis zu 150° erhitzt, so färbt es sich gelb, bei etwa 253° schmilzt es zu einer dunkelrothen, bromähnlichen Flüssigkeit, welche alsdann siedet; die Dämpfe condensiren sich zu gelben, rhombischen Tafeln oder Prismen, die nach einiger Zeit sich in ein Aggregat von rothen Quadrat-Octaëdern verwandeln. Diese Umwandlung erfolgt sofort, wenn man die gelben Krystalle zerdrückt oder wenn sie auch nur an einer Stelle geritzt werden.

Beim Auflösen des Quecksilberjodides in heisser Lösung von Jodkalium krystallisirt, wie erwähnt, beim Erkalten rothes Quecksilberjodid heraus; es bleibt aber im Filtrate eine Doppelverbindung Kaliumquecksilberjodid, $2(HgJ_2) + KJ + 3H_2O$, welches beim weiteren Verdunsten der Lösung in gelblich-weissen Säulen auskrystallisirt. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn in der Siedhitze Quecksilberjodid in Kalilauge oder Qecksilberoxyd in Jodkalium gelöst wird, oder wenn man eine weingeistige Lösung von 2 Atomen Jod in 2 Molecülen Jodkalium mit metallischem Quecksilber schüttelt. Das Salz ist in trockener Luft beständig, in feuchter etwas zerfliesslich, löst sich ohne Zersetzung in Alkohol und Aether, verdünnte Säuren scheiden aus den Lösungen das HgJ_2 ab. Behandelt man das Salz mit Wasser, so bleibt ungefähr die Hälfte des HgJ_2 ungelöst, in die Lösung geht ein Salz über, das auf 1 Molecül HgJ_2 2 Molecüle KJ enthält. Die Lösung des Qecksilberjodids in Jodkalium ist ein empfindliches Reagens auf Alkaloide, mit deren wässerigen Lösungen es gelb-weisse, in Wasser, in verdünnten Säuren und Alkalien unlösliche, in Alkohol und meist auch in Aether leicht lösliche Niederschläge gibt, mit Ammoniak einen charakteristischen braunen Niederschlag von Dimercurammoniumjodid erzeugt und daher mit Kali vermischt als empfindliches Reagens (Nessler's Reagens) auf Ammoniakverbindungen benützt wird.

Wie mit Jodkalium, so bildet das Quecksilberjodid auch mit anderen Jodmetallen etc. Doppelsalze.

Die Auflösung des Quecksilberjodids in Kali- oder Natronlauge wird auch als Reagens auf Traubenzucker, Milchzucker etc. benützt, indem schon die geringste Menge desselben eine Abscheidung von metallischem Quecksilber veranlasst. Arsenige Säure bewirkt gleichfalls diese Reduction. In gesättigter unterschwefligsaurer Natriumlösung wird das Quecksilberjodid in der Kälte gelöst. Beim Erwärmen scheidet sich Zinnober, beim Kochen schwarzes Schwefelquecksilber aus, gemengt mit Jodür und Metall.

Prüfung. Bei Prüfung des Präparates (vergl. Bd. III, pag. 110) ist vorzüglich darauf zu sehen, dass dasselbe in der zwanzigfachen Menge kochendem, concentrirtem Weingeiste eine klare, farblose, nach Zusatz von Wasser nicht sauer reagirende Lösung gebe, dass beim Schütteln mit kaltem Wasser das Filtrat weder durch Schwefelwasserstoff noch durch salpetersaure Silberlösung eine erhebliche Trübung erzeuge und beim Verdampfen einer Probe im Wasserbade keinen nennenswerthen Rückstand hinterlasse.

Hydrargyrum jodatum flavum. Gelbes Quecksilberjodür. Hg_2J_2.

Moleculargewicht 654.

Protojoduretum hydrargyri. Mercurojodid. Gelbes Jodquecksilber.

Die zur Darstellung dieses Präparates gegebene Bereitungsvorschrift findet sich zwar in den meisten Pharmacopoeen, gibt aber kein völlig reines Präparat.

Bereitungsweisen.

Beim Verreiben des Quecksilbers mit Jod tritt namhafte Erwärmung ein, weshalb, um diese zu mässigen, das Quecksilber mit Alkohol feucht erhalten werden und der Zusatz von Jod nur in kleinen Portionen stattfinden soll. Die anfänglich grüne Farbe des Präparates ist durch das beigemengte noch unverbundene Quecksilber verursacht. Erst durch anhaltendes Reiben, das gegen Ende, wenn alles Jod eingetragen ist, durch gelindes Erwärmen unterstützt werden darf, wird das nahezu rein gelbe Jodür erhalten. Um das beigemengte Jodid zu entfernen, wird das fertige Präparat mit Alkohol zu einem dünnen Brei verrieben, dieser auf dem Filter gesammelt und mit etwas erwärmtem Alkohol so lange ausgewaschen, bis das Filtrat auf Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr reagirt. Die ganze Operation soll bei möglichstem Abschlusse des Lichtes durchgeführt werden.

In anderer Art wird das Quecksilberjodür erhalten, wenn man 227 Theile Quecksilberjodid und 100 Theile metallisches Quecksilber mit wenig Weingeist auf's Genaueste zusammenreibt, dann trocknet und in einem dünnwandigen Kolben unter fortwährendem Umschwenken über einer Gas- oder Weingeistflamme vorsichtig erhitzt, bis das Anfangs dunkel-röthlich-schwarze Pulver, ohne zu schmelzen, schön zinnoberroth wird und beim Erkalten eine gelbe Farbe annimmt. Würde bis zum Schmelzen erhitzt, so sublimiren gelbe Krystallblättchen und gelangt das Jodür zum Sieden, so verdampft Quecksilberjodid und es wird Quecksilber ausgeschieden. Länger fortgesetztes Erhitzen, ohne das Präparat zum Schmelzen zu bringen, gibt ein desto dunkler violettes, beim Erkalten desto reiner gelbes, krystallinisches Pulver.

Auf nassem Wege lässt sich Quecksilberjodür derart erhalten, dass man eine gesättigte, schwach salpetersaure, aber möglichst oxydfreie Lösung von Quecksilberoxydulnitrat mit überschüssigem Jod zum Sieden erhitzt; es bildet sich ein gelbes Pulver, das zum Theile gelöst wird, zum Theile das Jod bedeckt. Die überstehende, klare Flüssigkeit scheidet, in eine erwärmte Schale gegossen, im Dunkeln beim Erkalten gelbe, demantglänzende, durchscheinende Blättchen aus, die krystallisirtes Quecksilberjodür sind. Diese Krystalle bilden sich ebenfalls, wenn die gesättigte Lösung von Quecksilberoxydulnitrat in der Kälte vorsichtig mit einer mässig concentrirten alkoholischen Jodlösung versetzt und geschüttelt wird. Setzt man die Jodlösung schnell zu, so entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, der gleichfalls reines Querksilberjodür ist.

Eigenschaften.

Das Quecksilberjodür besitzt in reinem Zustande eine gelbe Farbe; die grünliche Farbe ist eine Folge schon eingetretener, wenn auch geringfügiger Zersetzung. Es färbt sich, besonders im feuchten Zustande, schon im zerstreuten Tageslichte allmälig dunkler, ist spurenweise in Wasser, in Alkohol gar nicht löslich. Setzt man das Quecksilberchlorür einer allmälig steigenden Hitze aus, so wird es dunkelgelb, dann orange-, endlich granatroth. Beim Erkalten treten diese Farben in umgekehrter Reihenfolge auf. Es sublimirt bei etwa 120°, schmilzt bei 290° und siedet bei 310°. Der Dampf scheint vollständig in Quecksilberjodid und Quecksilber zu zerfallen. Ammoniak und Kali färben das Jodür grünlich. Jodkalium bewirkt, im Ueberschusse angewendet, Ausscheidung von metallischem Quecksilber, während Quecksilberjodid sich löst.

Das Quecksilberjodür ist noch unbeständiger als das Quecksilberchlorür. Am Lichte bedeckt es sich bald, im Sonnenschein fast augenblicklich mit einem schwarzen Ueberzuge von reducirtem Metalle. Heisse Salpetersäure liefert weisse Krystalle, welche mit Wasser in Quecksilberjodid und Nitrat zerfallen. Wässeriges Ammoniak bildet eine stickstoffhältige, unbeständige Verbindung.

Prüfung. Die Prüfung des Präparates beschränkt sich auf den Nachweis von Jod und Quecksilber im Alkohol, mit welchem dasselbe geschüttelt wurde. Es soll weder Schwefelwasserstoff, noch Silbernitrat eine sofortige Trübung geben. Salpetersäure wäre nachzuweisen in der Schwefelsäure, womit man eine Probe des Präparates geschüttelt hat, indem man über dieselbe eine Auflösung von Eisenvitriol schichtet. Eine Vortäuschung der Eisenvitriolfärbung durch freies Jod ist nicht leicht möglich, denn das Quecksilberjodür wird in der Kälte von der Schwefelsäure kaum angegriffen, und wäre Jod frei geworden, so müsste auch an der Schwefelsäure eine Färbung sich bemerklich machen, bevor die Eisenlösung zugesetzt wird. Die intermediaere Verbindung Quecksilberjodürjodid, Hg_3J_4, bildet sich in Lösungen von Quecksilberoxydulnitrat und Jodkalium, wenn man den entstandenen Niederschlag erst dann abfiltrirt, wenn dessen grüne Farbe gelb geworden ist; auch wenn in der Jodkaliumlösung etwas Jod aufgelöst ist, mit der man die Fällung des Quecksilberoxydulnitrats vornimmt. Das Präparat ist gelb, wird beim Erhitzen carminroth, ist schmelzbar und sublimirbar; Lösungen von Jodmetallen entziehen ihm zunächst das Jodid, worauf das Jodür zerfällt. Weingeist entzieht der Verbindung kein Jodid.

Hydrargyrum oxydatum flavum. Gelbes Quecksilberoxyd. HgO.
Mischungsgewicht 216.
Mercurius praecipitatus flavus. Gelbes Mercurioxyd.

Das Quecksilberoxyd wird in zwei Modificationen, als rothes Quecksilberoxyd, Mercurius praecipitatus ruber, und als gelbes Oxyd, Mercurius praecipitatus flavus, arzneilich verwendet, und in manchen Pharmacopoen sind beide Präparate aufgenommen, so auch in die deutsche; die österreichische und ungarische Pharmacopoe geben nur für das gelbe Quecksilberoxyd Bereitungsvorschriften.

Modificationen des Quecksilberoxyds. Das rothe Quecksilberoxyd wird auf trockenem Wege durch Erhitzen des salpetersauren Salzes, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, dargestellt. Die rückbleibende rothe Masse wird in einer porzellanenen Reibschale mit Wasser verrieben und durch Schlämmen in ein möglichst feines Pulver verwandelt. Um die letzten Reste der Salpetersäure zu entfernen, setzt man dem Wasser zuletzt etwas Natronlauge zu. Das Präparat wird schliesslich durch Auswaschen vom Natriumhydroxyd befreit und bei mässiger Wärme im Dunkeln getrocknet.

Darstellung des gelben HgO. Auf nassem Wege stellt man das gelbe Quecksilberoxyd dar, indem man Quecksilberchlorid, in lauem Wasser gelöst, in eine mässig warme Lösung von verdünnter Kali- oder Natronlauge filtrirt und die Mischung durch Umrühren unterstützt. Die Reaction vollzieht sich nach dem Schema $HgCl_2$ (271 Gewichtstheile) + 2 NaOH (80 Gewichtstheile) geben HgO (216 Gewichtstheile) + $NaCl_2$ + H_2O; auf 10 Theile Quecksilberchlorid sind sonach 3 Theile Natriumhydroxyd oder dessen äquivalente Menge Kaliumhydroxyd (4·1 Gewichtstheile KOH) erforderlich. Um die vollständige Fällung zu sichern, wendet man vom Alkali einen geringen Ueberschuss an. Die Fällung wird in nicht zu concentrirter Lösung vorgenommen. Die Bildung von Oxychlorid lässt sich nicht vollständig hindern; sie ist indess geringer, wenn man die Quecksilberlösung in das Alkali gibt, nicht umgekehrt. Um dasselbe in Oxyd umzuwandeln, muss das Alkali vorwalten und der Niederschlag einige Zeit mit der alkalischen Flüssigkeit, jedoch nicht bei einer 30° übersteigenden Temperatur, digerirt werden. Die Gegenwart von Chlornatrium verzögert allerdings die Fällung von Quecksilberoxyd, aber auch die Entstehung von Oxychlorid.

Eigenschaften. Das rothe Quecksilberoxyd bildet lebhaft rothe, krustenartig zusammenhängende Schuppen oder ein mattes, ziegelrothes Pulver, das beim Zerreiben eine hellpomeranzengelbe Farbe annimmt. In der Hitze färbt es sich dunkler, wird aber nach dem Erkalten wieder roth. Geglüht, entwickelt es Sauerstoff.

Das gelbe Quecksilberoxyd ist amorph, enthält kein Wasser und unterscheidet sich vom rothen nur durch die äusserst feine Vertheilung und seine in Folge dessen leichtere Zersetzbarkeit; es wird daher von Säuren leichter angegriffen, unterliegt auch mehr der zersetzenden Einwirkung des Lichtes. Dabei ist es jedoch bemerkenswerth, dass aus den Oxychloriden, je nachdem sie aus den betreffenden Oxyden entstanden sind, wieder durch Kali in derselben Modification abgeschieden werden. Auf nassem Wege lässt sich die rothe Modification durch anhaltendes Auswaschen des essigsauren oder des salpetersauren Quecksilberoxyduls erhalten. Auch aus einer mit viel Chlornatrium versetzten Quecksilberchloridlösung fällt in der Siedehitze durch Kali nach längerer Zeit rothes, krystallinisches Oxyd nieder.

Das Quecksilberoxyd ist in Wasser nur wenig löslich; die wässerige Lösung schmeckt stark metallisch, reagirt nicht auf Lackmuspapier, es tritt aber nach Zusatz von Chlornatrium alkalische Reaction ein; die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff gebräunt und durch Ammoniak merklich getrübt. Die meisten Säuren lösen es leicht. Oxalsäure bildet mit gelbem Quecksilberoxyd ein weisses Salz; auf rothes wirkt es nicht. In Jodkalium löst es sich zu Jodid, Chlormagnesium löst es in der Siedehitze. Auf concentrirte Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium wirkt schon in der Kälte das Quecksilberoxyd ein, wie die alkalische Reaction des Gemenges erkennen lässt; das gebildete Quecksilberchlorid verbindet sich mit dem Quecksilberoxyd zu Oxychlorid. Die Lösung des Doppelsalzes, $HgCl_2 + KCl$, setzt sich beim Erwärmen mit HgO in schwarzes Oxychlorid um, $HgCl_2KCl + HgO = KCl + Hg_2OCl_2$.

Chlorgas wirkt auf gelbes Quecksilberoxyd in der Kälte, es entsteht unterchlorige Säure und Quecksilberoxychlorid. Bei Gegenwart von Wasser wird gelbes und rothes Oxyd in gleicher Weise angegriffen, unter Bildung derselben Producte. Jod wirkt in Gegenwart von Alkohol oder Wasser auf Quecksilberoxyd, es entsteht Quecksilberjodid und weisses Quecksilberjodat. An leicht oxydirbare Stoffe gibt das Quecksilberoxyd in der Wärme seinen Sauerstoff ab, bei einigen (Kohle, Schwefel, Phosphor) unter Verpuffung. Bei Gegenwart von Wasser tritt die Reduction durch schweflige Säure, phosphorige Säure etc. ein. Viele organische Substanzen, Zuckerarten, manche Pflanzenpulver bewirken schon beim Zusammenreiben Reduction. Rasch erfolgt diese in alkalischen Flüssigkeiten.

Die Prüfung des Quecksilberoxyds (vergl. Bd. III. pag. 113) ist zunächst eine collective. Beim Glühen einer Probe in einer schwer schmelzbaren Proberöhre muss dieselbe Sauerstoff entwickeln, ohne dass zugleich rothe Dämpfe auftreten, an den kälteren Stellen der Röhre sich Quecksilber ansetzen und darf kein Rückstand bleiben. Beim Schütteln einer Probe mit Wasser darf dieses auf Lackmus nicht sauer, und nach einiger Zeit höchstens schwach alkalisch reagiren. In verdünnter Salpetersäure, Salzsäure, auch in Essigsäure muss sich das Präparat vollständig lösen. Die salpetersaure Lösung darf auf Zusatz einiger Tropfen Silbernitratlösung nicht getrübt werden. Prüfung.

Hydrargyrum tannicum oxydulatum. Gerbsaures Quecksilberoxydul.

Die Zusammensetzung dieses Präparates ist nicht genau ermittelt. Man stellt es durch Verreiben von 50 Theilen frisch bereiteten, oxydfreien, fein gepulverten, salpetersauren Quecksilberoxyduls mit 30 Theilen Gerbsäure und 50 Theilen Wasser dar. Die vollständig gleichmässige Masse wird mit Wasser verdünnt, durch Decantiren gewaschen, bis sich keine Salpetersäure mehr im Waschwasser nachweisen lässt, der Niederschlag vor Licht geschützt bei etwa 30° getrocknet.

Das Präparat ist ein geruch- und geschmackloses Pulver von braungrüner Farbe, gibt an Wasser, leichter noch an Alkohol, Gerbsäure ab, wird durch starke Salzsäure unter Abscheidung von Quecksilberchlorür, durch ätzendes und kohlensaures Alkali unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt. Beim Schütteln mit Wasser darf es keine Salpetersäure abgeben, daher das Filtrat keine Reaction auf Salpeter- Verhalten.

säure geben darf. Auch durch Schwefelwasserstoff darf das Filtrat nicht verändert werden (vergl. Bd. III, pag. 113). Der Quecksilbergehalt des Präparates lässt sich einfach als Quecksilberchlorür bestimmen. Eine abgewogene Probe 0·5—1·0 Gramm wird mit 1—2 Grammen concentrirter Salzsäure unter Zusatz von etwa 10 Grammen Alkohol digerirt, das abgeschiedene Quecksilberchlorür auf einem gewogenen Filter gesammelt, vollständig ausgewaschen, bei 100° getrocknet, dann gewogen. Einem Gewichtstheile Quecksilberchlorür entsprechen 0·849 Gewichtstheile metallisches Quecksilber.

Von Quecksilberverbindungen, die in die österreichische Pharmacopoe nicht aufgenommen wurden, sind zu erwähnen:

Cyanquecksilber. Das Cyanquecksilber, Hydrargyrum cyantum, $HgCy_2$, das durch Neutralisiren einer berechneten Menge gelben Quecksilberoxyds mit wässeriger Blausäure von vorher ermitteltem Gehalte dargestellt wird; 216 HgO erfordern 54 Gewichtstheile HCy. Zur erhaltenen Lösung fügt man so viel Blausäure zu, dass die Flüssigkeit deutlich darnach riecht, filtrirt und dampft im Wasserbade zur Krystallisation ein. Die erhaltenen Krystalle werden aus der vierfachen Menge kochenden Wassers, dem man etwas freie Blausäure vor dem Erkaltenlassen zusetzt, umkrystallisirt. Das Quecksilbercyanid bildet farblose, quadratische Säulen von widerlich bitterem Geschmack, die sich in 6 Theilen kalten Wassers und in 7 Theilen concentrirten Alkohols bei 15° lösen, sehr giftig wirken, in Aether und auch in absolutem Alkohol wenig löslich sind. Sauerstoffsäuren wirken auf Cyanquecksilber in der Kälte gar nicht, in der Wärme langsam ein unter Entwicklung von Blausäure; Wasserstoffsäuren bewirken diese Zersetzung rascher. Mit der gleichen Menge Jod erhitzt, bildet sich ein Sublimat von Quecksilberjodid und Jodcyan, CyJ. Beim Erhitzen für sich zerfällt es in Dicyan, Quecksilber, und zurück bleibt eine braunschwarze Masse, Paracyan. Ammoniak, Aetz- und kohlensaure Alkalien, Natriumphosphat, Kalkwasser wirken auf eine Lösung von Cyanquecksilber nicht ein, mit concentrirten Lösungen bilden Silbernitrat, Kaliumoxalat, Kaliumchromat und Dichromat, Ferro- und Ferricyankalium Doppelverbindungen; durch die verdünnten Lösungen 1 : 20 entsteht mit diesen Salzen keine Fällung. Mit Alkalicyaniden, sowie mit vielen Chlor-, Brom- und Jodmetallen entstehen gut krystallisirende Doppelverbindungen. Auch Quecksilberoxyd löst sich in Quecksilbercyanidlösung zu Doppelcyaniden von verschiedener Zusammensetzung. Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen Schwefelquecksilber; beim Abdampfen mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium im Ueberschusse entsteht rothes Quecksilbersulfid neben Schwefelcyanammonium, respective Kalium.

Liquor hydrargyri nitrici a) oxydati. Das Hydrargyrum nitricum oxydatum, salpetersaures Quecksilberoxyd, wird meist als Liquor hydrargyri nitrici oxydati in den Apotheken gehalten und durch Auflösen von Quecksilberoxyd oder metallischem Quecksilber in mässig concentrirter Salpetersäure dargestellt. Die Lösung ist frei von Quecksilberoxydul, wenn sie in verdünnter Kochsalzlösung keine Trübung mehr erzeugt. Gewöhnlich stellt man dieses Präparat als syrupdicke Flüssigkeit dar, die erst bei —15° Krystalle ausscheidet. Aus solcher Lösung wird das Salz mit 1 Molecül Wasser krystallisirt erhalten, wenn man rauchende Salpetersäure in dieselbe einträgt. Säurefreie Lösungen desselben werden durch viel kaltes Wasser in basische Salze verwandelt. Das specifische Gewicht des officinellen Liquors schwankt zwischen 1·45 bis 2·24. Die Lösung vom specifischen Gewicht 1·45 enthält circa 12·5 Procent HgO.

b) oxydulati. Das Hydrargyrum nitricum oxydulatum, das salpetersaure Quecksilberoxydul, $Hg_2(NO_3)_2 + 2 H_2O$, wird durch Auflösen von überschüssigem metallischen Quecksilber in verdünnter Salpetersäure (specifisches Gewicht 1·20) bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Die nach einiger Zeit an der Oberfläche des Quecksilbers sich ansammelnden Krystalle sind farblos, enthalten 2 Molecüle Wasser, verwittern schwach an der Luft, schmelzen bei 70° unter theilweiser Zersetzung, lösen sich in ungefähr gleichviel warmem Wasser, leichter noch bei Zusatz von etwas Salpetersäure; die Lösung wird durch viel Wasser in gelbes, basisches Salz zersetzt,

oxydirt sich an der Luft und färbt die Haut roth, in Folge Reduction nach einiger Zeit schwarz. Eine 10 Procent des Salzes haltende, mit Salpetersäure versetzte Lösung ist unter dem Namen Liquor hydrargyri nitrici oxydulati in arzneilicher Verwendung. Der Liquor Bellostii besteht aus 10 Theilen krystallisirtem Mercuronitrat, 1·5 Theilen Salpetersäure von 30 Procent HNO_3 und so viel Wasser, dass die Mischung 100 Theile beträgt. Wegen der Aufnahme von Sauerstoff soll der Liquor über etwas Quecksilber aufbewahrt werden. Aus der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls wurde seinerzeit durch Fällung mit Ammoniak der Mercurius solubilis Hahnemani dargestellt.

Das Hydrargyrum sulfuricum oxydatum, Hg_2SO_4, wird durch Erwärmen bis zur Entwicklung schwefliger Säure von Quecksilber in concentrirter Schwefelsäure in weissen, silberglänzenden Blättchen erhalten. Arzneilich verwendet wurde seinerzeit das durch Behandeln mit Wasser aus dem neutralen Salz erhaltene basische Salz, das von seiner gelben Farbe den Namen Turpethum minerale erhalten hat. Hydrargyrum sulfuricum.

Die Schwefelverbindungen des Quecksilbers, das amorphe, schwarze Quecksilbersulfid und die rothe, krystallinische Modification, der Zinnober, haben kaum mehr arzneiliche Verwendung. Als Aethiops antimonialis war eine Mischung aus gleichen Theilen Schwefelantimon und schwarzem Schwefelquecksilber als Arzneimittel häufiger gebraucht. Das auf nassem Wege dargestellte schwarze Schwefelquecksilber gelangte als Pulvis hypnoticus Aethiops narcoticus Krielii in den Arzneischatz. Schwefelverbindungen.

Kaliumverbindungen.

Kalium aceticum solutum. Essigsaure Kaliumlösung. $\begin{matrix}CH_3COOK\\CH_3COOK\end{matrix}$. Mischungsgewicht 98. **Terra foliata tartari. Liquor kalii acetici.**

Zur Darstellung des essigsauren Kaliums wird 1 Molecül reines, kohlensaures Kalium (138 Gewichtstheile) mit 2 Molecülen Essigsäurehydrat (120 Gewichtstheile) Anfangs in der Kälte, dann unter Erwärmen im Wasserbade neutralisirt. Die von der Pharmacopoe vorgeschriebenen Mengen entsprechen den theoretischen Mischungsverhältnissen, nur ist die Menge Essigsäure auf 300 Gramme (statt 298·3) abgerundet worden, was umsomehr gerechtfertigt ist, als beim nachfolgenden Erwärmen ohnehin zur Herstellung der Neutralisation ein Zusatz von Essigsäure nöthig wird. Bereitung.

Um das trockene Salz darzustellen, ist die filtrirte, neutrale Lösung einzudampfen und unter fortwährendem Umrühren und jeweiligem Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zur Trockene zu bringen. Das staubtrockene Pulver muss in völlig ausgetrockneten Gefässen best verschlossen aufbewahrt werden.

Das Kaliumacetat zerfliesst rasch in feuchter Luft, braucht nur 0·4 Theile Wasser zur Lösung, die auf Lackmus, nicht auf Phenolphtalëin alkalisch reagirt, salzig schmeckt. Auch in absolutem Alkohol ist das Salz leicht (in 3 Theilen) löslich. Das trockene Salz schmilzt bei 292°, in höherer Temperatur zersetzt es sich, beim Eindampfen in Essigsäure bildet es eine krystallinische Verbindung, aus essigsaurem Kalium und Essigsäurehydrat in gleichen Molecülen bestehend. Mit Jod zusammengerieben, färbt sich das Kaliumacetat tiefblau, auf Zusatz von Wasser braun. Eigenschaften.

Das specifische Gewicht der officinellen Lösung soll 1·20 sein, demselben entsprechen 36 Procent Acetat. Die Lösung hält sich nicht lange, indem sie durch Schimmelpilze in Kaliumcarbonat überführt wird.

Bei der Prüfung ist (vergl. Bd. III, pag. 116) vorzüglich darauf zu achten, dass sie vollkommen klar sei, durch Schwefelwasserstoff und durch Schwefelammonium keine Metalle angezeigt, und durch salpetersaures Silber in der salpeter- Prüfung.

sauren Lösung nur schwache Spuren von Chlorverbindungen nachgewiesen werden. Das Salz soll auch von Empyreuma frei sein, daher beim Eindampfen zur Trockene sich weder färben, noch empyreumatisch riechen. Mit concentrirtem Alkohol muss sich die Lösung klar mischen (Unterscheidung von Natriumacetat), ebenso mit Lösungen von Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryum (Sulfate, Carbonate).

Kalium bromatum. Bromkalium. KBr. Mischungsgewicht 119. Kalium hydrobromicum.

Das Bromkalium wird in verschiedener Weise dargestellt: durch directes Neutralisiren von kohlensaurem Kalium mit Bromwasserstoffsäure, oder durch Zerlegen von Bromcalcium (erhalten durch Digestion von 25 Theilen Brom mit 2 Theilen Phosphor und einem geringen Ueberschuss von Kalkmilch) mit Kaliumsulfat, durch Fällen von Eisenbromür mit kohlensaurem Kalium, oder durch Lösen von Brom in Kalilauge bis zur Färbung, Eindampfen der Lösung zur Trockene, Erhitzen bis zur schwachen Rothglut, wobei das gebildete Kaliumbromat in Bromid übergeht, und Umkrystallisiren des Glührückstandes.

Eigenschaften. Das Bromkalium krystallisirt in farblosen, luftbeständigen, glänzenden Würfeln, welche bei 15° sich in $1^1/_2$ Theile Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung lösen, bei 100° kaum das gleiche Gewicht Wasser zur Lösung erfordern. In concentrirtem Alkohol ist es schwer löslich (1 : 200). Bromkalium nimmt, in 6 Theilen Wasser gelöst, Brom auf. Verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure erzeugt keine sichtbare Veränderung, die concentrirten Säuren bewirken Zersetzungen. Salpetrige Säure macht kein Brom frei, ebenso verhält sich Eisenchlorid, selbst beim Erwärmen bis 100°. Chlor zersetzt Bromkalium vollständig aber erst in höherer Temperatur. Kaliumpermanganat wird selbst in der Wärme durch Lösungen von Kaliumbromid nicht entfärbt, auch wird kein Brom in Freiheit gesetzt.

Das Bromkalium enthält sehr häufig Beimengungen, die theils durch das zur Darstellung benützte Brom, theils durch die anderen Materialien, die dabei in Verwendung kommen, bedingt sind, wenn sie nicht absichtlich zugesetzt wurden. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen sind Kaliumcarbonat, -Sulfat, -Chlorid, Kaliumbromat, seltener Jodkalium, auch analoge Natriumverbindungen. Die Pharmacopoe normirt die Grenze der zulässigen Verunreinigungen auf etwa 2 Procente (vergl. Bd. III, pag. 116).

Prüfung. Das Bromkalium muss sich in $1^1/_2$ Theilen Wasser klar lösen, die Lösung darf weder durch die Anwesenheit fällbarer Metalle mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium eine Veränderung erleiden, noch durch Baryumnitratlösung getrübt werden. Das zerriebene Pulver darf auf befeuchtetem rothem Lackmuspapier keine stärkere alkalische Reaction durch Carbonate bewirken. Beim Betupfen einer Probe des trockenen Bromkaliums mit Schwefelsäure darf weder ein Bromgeruch, noch eine gelbliche Färbung hervortreten. Eine Lösung, mit Eisenchlorid versetzt, darf, mit etwas Chloroform geschüttelt, an dieses kein Jod abgeben und dadurch eine violette Färbung verursachen. Um Salpetersäure nachzuweisen, fällt man eine gesättigte wässerige Lösung mit überschüssigem Bleiacetat; das Filtrat darf, mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, eine überschichtete Eisenvitriollösung nicht braun färben. Beigemengte Natriumverbindungen geben sich in der Alkohol- oder Gasflamme an der gelben Färbung der Flamme zu erkennen. Natriumbromid löst sich in Wasser und Alkohol viel leichter, als das Bromkalium. Schüttelt man letzteres mit concentrirtem Alkohol, so wird zunächst das Bromnatrium gelöst und durch die erheblichere Menge des Abdampfrückstandes zu erkennen gegeben. Weitere Anhaltspunkte für die Menge von Natrium würden durch eine quantitative Bestimmung gewonnen, indem die Unterschiede der Atomgewichte von Natrium und Kalium eine indirecte Ermittlung ermöglichen. 100 Gewichtstheile Bromkalium enthalten 67·17 Theile und 100 Gewichtstheile Bromnatrium 77·62 Theile Brom. Ein Bromkalium also, das auch nur mit

1 Procent Bromnatrium gemengt wäre, würde bei der Bestimmung des Bromgehaltes mit salpetersaurer Silberlösung nicht 67·17 Gewichtstheile Brom, sondern 67·27 Gewichtstheile ergeben.

In Rücksicht der häufigsten Verunreinigungen des Bromkaliums mit Chlorkalium einerseits, und anderen Salzen eventuell auch Jodkalium anderseits, hat die Pharmacopoe eine Maximal- und eine Minimalgrenze für die durch salpetersaures Silber in neutralen Lösungen fällbaren Verbindungen gezogen und damit die Grenze der zulässigen Verunreinigungen auf etwa 2 Procente festgestellt. Vorausgesetzt ist bei der vorgeschriebenen Silberprobe, dass das Bromkalium zuvor überhaupt auf den von der Pharmacopoe geforderten Grad der Reinheit geprüft sei, und dass vollkommen trockenes Bromkalium der Probe unterzogen wird; nur unter diesen Vorbedingungen gibt die Silberprobe einen verwerthbaren Aufschluss. Enthielte das Bromkalium erheblichere Mengen von anderen Salzen, oder würde es im feuchten Zustande angewendet, so müssen die Resultate unrichtig ausfallen.

Die Prüfungsmethode der Pharmacopoe stützt sich auf die namhaften Unterschiede, die in den Mischungsgewichten des Chlors (35·5), Broms (79,88) und Jods (127) bestehen, wornach gleiche Gewichtsmengen der Hologenverbindungen mit Kalium oder Natrium sehr verschiedene Mengen salpetersauren Silbers in Anspruch nehmen; 100 Gewichtstheile Bromkalium erfordern 143 Gewichtstheile salpetersaures Silber, während 100 Gewichtstheile Bromnatrium nur 165·2 Silbernitrat zur Fällung in Anspruch nehmen. 100 Theile Chlorkalium fordern 228, eben so viel Jodkalium 102,4; 100 Chlornatrium 290,6, 100 Jodnatrium dagegen nur 113,3 salpetersaures Silber.

Ist also ein Bromkalium mit Chlorkalium oder Chlornatrium verunreinigt, so muss sich bei Anwendung einer bestimmten Menge desselben, die Quantität des salpetersauren Silbers, das zur Fällung erforderlich ist, umsomehr erhöhen, je mehr von den genannten Chloriden vorhanden ist, wie sich umgekehrt die Quantität des erforderlichen Silbernitrats erniedrigt, wenn das Bromkalium Jodverbindungen der Alkalimetalle enthält.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Art. Von zerriebenem, vollkommen bei 100° oder unter Schwefelsäure getrocknetem Bromkalium werden 0·200 Gramme im destillirten Wasser gelöst, zur etwa 100 Cubikcentimeter betragenden Lösung wenige Tropfen neutraler Kaliumchromatlösung zugesetzt und sodann die zehntelnormale Silberlösung unter Umrühren so lange aus der Bürette zugefügt, bis eine deutliche Rothfärbung erreicht ist. War das Bromkalium probehältig, so sollen nicht weniger als 16·5 und nicht mehr als 17 Cubikcentimeter Nitratlösung verbraucht worden sein. Enthielt das Bromkalium 1 Procent Chlorkalium als Verunreinigung, so werden für 0·200 Gramme desselben 16·9, bei 2 Procent 17, und bei 3 Procent 17·1 Cubikcentimeter Silberlösung bis zum Eintritte der Endreaction erforderlich. Reichten dagegen weniger als 16·8 Cubikcentimeter bis zum Auftreten der rothen Färbung aus, so ist damit nachgewiesen, dass die untersuchte Probe fremde Salze, die auf Silbernitrat nicht fällend wirken, oder Jodverbindungen zugegen sind. Da die Pharmacopoe bei der Probe auf Jod fordert, dass nach Zusatz von Eisenchlorid das Chloroform keine violette Färbung annehmen darf, so ist eine über geringe Spuren hinausgehende Verunreinigung mit Jod ausgeschlossen, weil durch die Bestimmung, dass mindestens 16·5 Cubikcentimeter der Silberlösung zur Ausfällung von Brom verbraucht werden sollen, die Grenze der Verunreinigung mit fremden Salzen auf 2 Procente beschränkt ist.

Bezüglich der directen qualitativen und quantitativen Nachweise der Hologene nebeneinander, vergleiche pag. 382.

Kalium carbonicum. Kohlensaures Kalium. $K_2 CO_3$ Mischungsgewicht 138.
Kalium carbonicum purum; Kalium carbonicum crudum. Pottasche.

Nach Vorschrift der Pharmacopoe ist neben dem reinen kohlensauren Kalium auch die Pottasche vorräthig zu halten; letztere dient zur Bereitung des Kalium sulfuratum pro balneo.

Pottasche.

Das Materiale zur Gewinnung der Pottasche ist verschieden. Man verarbeitet hiezu die Holzasche, die Schlempekohle und Rückstände der Spiritusfabrication aus Melasse, die Abfälle bei der Jodgewinnung, die Abraumsalze der Salinen, insbesondere den Carnallit, den Wollschweiss; die Weintrestern und Weinhefe liefern besonders reine Asche.

Die Pottasche ist je nach ihrer Provenienz an Gestalt und Aussehen verschieden. Sie kommt in mehr oder minder festen, gesinterten Massen oder als kümmeliges Pulver vor; aus Holzasche gewonnen, zeigt sie je nach ihrem Eisen- und Mangangehalt eine röthliche oder bläuliche Farbe — Blaustich —, auf andere Art gewonnen, ist sie mehr weiss. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, wird weich. Der Gehalt an kohlensaurem Kalium wechselt, bei besseren Sorten beträgt er 80 Procente, und auch darüber. Nebst den in Wasser unlöslichen Bestandtheilen enthält sie auch Chlorkalium, schwefelsaures, kieselsaures Kalium, kohlensaures Natriumcarbonat, Schwefelkalium und andere Salze.

Gehaltsbestimmung.

Bei Prüfung der Pottasche ist vor Allem ihr Wassergehalt zu berücksichtigen. Derselbe beträgt 18 Procente und darüber. Um diesen zu bestimmen, wägt man etwa 10 Gramme einer möglichst gleichartigen Durchschnittsprobe, die aus einer grösseren Menge verriebener Pottasche genommen wird, in einem Tiegel ab, erhitzt diesen allmälig steigend, bis zur schwachen Rothgluth, so lange, bis sich nach dem Erkalten im Exsiccator über Schwefelsäure keine Gewichtsabnahme bemerkbar macht. Der hiebei sich ergebende Gewichtsverlust, entspricht dem Feuchtigkeitsgehalte der Probe.

Die Prüfung auf den Gehalt von kohlensaurem Alkali ist an einem Theile der geglühten Probe anzustellen. Nach Vorschrift der Pharmacopoe sollen 0·200 Gramme abgewogen werden. Man löst dieselben in etwa 20 Cubikcentimetern Wasser, färbt mit einigen Tropfen Lackmus und setzt die Zehntelnormalsäure genau in der Art zu, wie bei den acidimetrischen Proben angegeben ist. Jedes Cubikcentimeter der verbrauchten Oxalsäure zeigt 0·0069 Gramme kohlensaures Kalium an. Wurden also, wie die Pharmacopoe fordert, 23·2 Cubikcentimeter Zehntelnormalsäure verbraucht, so ergeben diese $(6{\cdot}9 \times 23{\cdot}2)$ 160 Gramme Kaliumcarbonat, die in 0·200 der untersuchten Probe enthalten sind, entsprechend 80 Procenten.

Die Titrirung muss in einem Kölbchen in der Wärme vorgenommen, und gegen Ende betreffs vollkommener Austreibung der Kohlensäure einige Minuten gekocht werden. In den Hals des Kölbchens steckt man einen Trichter, um jeden Verlust durch Verspritzen zu verhindern. Zuletzt spühlt man den Trichter mit destillirtem Wasser nach. Die Endreaction ist erreicht, wenn nach dem Erkalten die Flüssigkeit eine rothviolette Farbe zeigt.

Ermittlung des Natriumgehaltes,

Jede Pottasche enthält auch kohlensaures Natrium; erreicht die Menge über 5 Procente, so würde dies auf eine absichtliche Beimengung hinweisen. Der quantitative Nachweis des kohlensauren Natriums ist umständlich. Man bereitet sich zunächst aus einer abgewogenen Menge der vollkommen wasserfreien Pottasche, etwa 10 Gramme, ab, und bringt dieselben in einem 100 Cubikcentimeter-Kölbchen mittelst heissen Wassers zur Lösung, so dass geradeauf das Kölbchen zur Marke gefüllt ist. Von dieser Lösung misst man nach dem Erkalten 50 Cubikcentimeter ab, sie enthalten die löslichen Salze von 5 Grammen Pottasche, setzt vorsichtig Essigsäure bis zur sauren Reaction zu, erwärmt und fällt sodann mit Bleiacetatlösung die in der Lösung vorhandene Schwefelsäure, Phosphorsäure etc., indem man zur Förderung der vollständigen Fällung Ammoniak bis zum Vorwalten der alkalischen Reaction zusetzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, und vollständig mit destillirtem Wasser gewaschen. Aus dem gesammelten Filtrate wird das noch vorhandene Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, die vom abfiltrirten und mit Schwefelwasserstoff hältigem Wasser gewaschenen Niederschlage ablaufende Flüssigkeit gesammelt, unter Zusatz von Salzsäure eingedampft, der Rückstand bis zum constanten Gewicht erhitzt, und schliesslich dem Gewichte nach bestimmt. Von demselben wird etwa

1·5—2 Gramme genau abgewogen, in Wasser gelöst, und die in demselben enthaltene Menge Chlor gewichts- oder massanalytisch bestimmt. Aus dem Gesammtgewicht der Chlormetalle und der darin enthaltenen Chlormenge, berechnet sich die Menge von Chlorkalium und Chlornatrium, aus welchem die abgewogene Gewichtsmenge des Abdampfrückstandes besteht. Die Rechnung wird folgender Art ausgeführt. Man berechnet zunächst aus der gefundenen Chlormenge, wie gross das Gewicht wäre, wenn das gesammte Chlor nur an Kalium gebunden ist. Ergäbe sich das Gewicht des zur Chlorbestimmung verwendeten und abgewogenen Theiles des Abdampfrückstandes, so wäre in diesem überhaupt nur Chlorkalium enthalten. Eine kleinere Gewichtsmenge deutet die Anwesenheit von Chlornatrium an. Um dessen Menge zu finden, zieht man von der, aus dem Chlorgehalte berechneten Gewichtsmenge die zur Chlorbestimmung wirklich verwendete Gewichtsmenge ab, man erhält dann zur weiteren Berechnung die nöthigen bekannten Grössen. Es verhält sich nämlich die Differenz der Aequivalente von Chlorkalium (74·4) und Chlornatrium (58·4) = 16 zum Aequivalente des letzteren, wie die durch Rechnung gefundene Differenz zum vorhandenen Chlornatrium. Gesetzt, man hätte 2 Gramme der aus Chlorkalium und Chlornatrium bestehenden Chloride abgewogen, und darin 0·9777 Chlor gefunden. Dieser Chlormenge entsprechen 2·0548 Chlorkalium, es beträgt also die Differenz 2.0548 — 2·000 = 0·0548, und darnach ergibt sich die Proportion: $16·0 : 58·4 = 0·0548 : x = \frac{58·4 \times 0·0548}{16} = 0·200$, sonach bestand die untersuchte Probe aus 0·200 Chlornatrium und 1·800 Chlorkalium.

Prüfung des freien Alkalis.

F r e i e s A l k a l i wird in einer Lösung von Pottasche erkannt an der alkalischen Reaction, die das Filtrat zeigt, aus welchem durch überschüssige Chlorbaryumlösung in Folge Umsetzung in kohlensaures Baryum und Chlorkalium die Kohlensäure abgeschieden wurde, $K_2 CO_3 + Ba Cl_2 = 2 K Cl + Ba CO_3$. Da Chlorbaryum auf freies Alkali nicht umsetzend einwirkt, so bleibt ersteres gelöst. Theilt man eine abgewogene und zu 100 Cubikcentimeter gelöste Pottaschemenge in zwei Hälften, ermittelt man in der einen Hälfte den gesammten Alkaligehalt directe, in der anderen Hälfte aber denselben, nachdem durch Chlorbaryum das kohlensaure Alkali zersetzt worden ist, so ergibt sich aus der Differenz beider Bestimmungen, der Gehalt an kohlensaurem, und aus der verbrauchten alkalimetrischen Lösung, in der mit Chlorbaryum behandelten Probe, der Gehalt an freiem Alkali. Als alkalimetrische Lösung muss jedoch Salzsäure oder Salpetersäure zehntelnormal verwendet werden, weil Oxalsäure auch mit Baryum in neutraler Flüssigkeit in Reaction tritt.

Sonstige Bestandtheile.

Als weitere Verunreinigungen der Pottasche kommen nachzuweisen, Chlor, zuweilen Jod, Schwefelsäure, salpetrige und Salpetersäure (in der Melassenpottasche) neben Phosphorsäure, Thonerde und Kieselerde, vorzüglich in der Holzasche, in den aus Trestern und Weinhefe dargestellten Cyankalium und Schwefelkalium; Mangansäure und Eisenoxyd findet sich in der Pflanzenasche besonders häufig.

Bereitung von reinem Kaliumcarbonat.

Das r e i n e kohlensaure Kalium, lässt sich auf verschiedene Art gewinnen. Mit Vorliebe, weil am einfachsten, stellt man dasselbe aus dem Kaliumbicarbonat dar, durch Erhitzen, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfindet, oder durch Auflösen in der doppelten Menge Wasser, längeres Kochen der Lösung, Eindampfen zur Trockene und schwaches Glühen des Trockenrückstandes. Auch aus saurem Kaliumoxalat, das durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten ist, gewinnt man dasselbe durch gelindes Glühen in einem blanken eisernen Gefässe, Auflösen des Glührückstandes im Wasser und Verdampfen des Filtrats zur Trockene. Der Weinstein ist ehedem vielfach zur Darstellung des officinellen Kaliumcarbonats verwendet worden. 2 Theile gepulverter, gereinigter Weinstein werden mit 1 Theile reinem Kalisalpeter innigst verrieben, das Gemenge scharf getrocknet, dann zu einem kegelförmigen Haufen geschichtet, und dessen oberes Ende durch eine aufgelegte lebhaft glühende Kohle zum Verglimmen gebracht. Die verglimmte Masse muss lebhafter ausgeglüht werden, um das entstandene Cyankalium und cyansaure Kalium zu zersetzen. Der geglühte Rückstand wird in der $1^1/_2$fachen Wassermenge ausgelaugt, die geklärte

und filtrirte Lösung in Silber- oder Porzellanschalen eingedampft und dann nochmals schwach geglüht. Das Eindampfen darf nicht in eisernen Kesseln geschehen, weil durch das noch vorhandene Cyankalium Ferrocyankalium gebildet werden könnte. Die frühere Ausgabe der Pharmacopoe gab eine bewährte Vorschrift zur Darstellung des kohlensauren Kaliums directe aus der Pottasche, die bei sorgfältiger sachverständiger Ausführung ein Präparat gibt, das den von der Pharmacopoe gestellten Forderungen ganz entspricht.

Eigenschaften. Das reine kohlensaure Kalium ist ein rein weisses, amorphes, körniges, wasserfreies Pulver, das an der Luft Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst, in gleichviel Wasser sich zu einer klaren, stark alkalischen Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1·54 löst. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Aus der concentrirten wässerigen Lösung krystallisirt das Salz in monoclinen Säulen mit $1^1/_2$ Molecülen Wasser.

Prüfung. Zu den von der Pharmacopoe gegebenen Weisungen bei der Prüfung des kohlensauren Kaliums auf seine Reinheit, ist Folgendes zu bemerken. Vergl. Bd. III, pag. 117.

Nach Vorschrift der Pharmacopoe ist die wässerige Lösung des reinen, kohlensauren Kaliums (zweckmässig 1 Theil auf 19 Theile Wasser) in die salpetersaure Silberlösung zu tröpfeln. Bei diesem Vorgange tritt ein weisser Niederschlag auf, der, wenn oxydfrei, in der überschüssig vorhandenen Silberlösung weiss bleibt, beim Auswaschen aber eine gelbliche Farbe annimmt. Durch Fällen von salpetersaurem Silber mit kohlensaurem Alkali unter Einhaltung gleicher Aequivalente beider Salze wird kohlensaures Silber als gelber Niederschlag erhalten. Durch die Prüfung des kohlensauren Kaliums mit Silberlösung bezweckt indess die Pharmacopoe nicht eine Identitätsprobe, sondern es soll damit ein Gehalt von Chlor, eventuell von Schwefel und von unterschwefliger Säure nachgewiesen werden. Das gefällte Chlorsilber ist rein weiss und löst sich in verdünnter Salpetersäure nicht auf. Das mit niedergeschlagene kohlensaure Silber, gleichgiltig, ob es rein weiss oder gelb gefärbt ist, löst sich unter Brausen in der Salpetersäure vollständig auf. Enthielt das kohlensaure Kalium Schwefelalkalien, so kann kein rein weisser, sondern nur je nach der Menge der Verunreinigung ein dunkler gefärbter bis schwarzer Niederschlag auftreten, der in der verdünnten Salpetersäure erst bei längerem Kochen gelöst wird. Sind Chlor- und Schwefelsilber nebeneinander im Niederschlage enthalten, so lässt sich die Trennung beider weniger genau durch Ammoniak, in welchem das Schwefelsilber sich bei Gegenwart von Chlorsilber zum Theile löst, als durch Behandeln mit mässig concentrirter Salpetersäure bewirken. Bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Alkali wird anfänglich ein weisser Niederschlag gefällt; derselbe geht jedoch alsbald durch Blassgelb, Grüngelb, Gelbbraun, Rothbraun in das Schwarzbraun des Schwefelsilbers über. Erwärmen beschleunigt den Farbenwandel.

Nach der Textirung der Pharmacopoe ist ein geringer Chlorgehalt nicht zu beanstanden, sondern es wird nur verlangt, dass der in Silberlösung erzeugte Niederschlag selbst beim Erwärmen sich nicht schwärzt, somit weder Schwefel, noch unterschweflige Säure enthalten darf; aber in Salpetersäure kann ein sehr geringer Rückstand ungelöst bleiben. Eine mit Ferrichlorid vermischte Ferrosulfatlösung soll einer wässerigen Lösung des kohlensauren Kaliums zugesetzt, nach dem Erwärmen und Ansäuern mittelst Salzsäure weder eine grüne Färbung, noch Ausscheidung eines blauen Niederschlags — bedingt durch die Anwesenheit von Cyanverbindungen — hervorrufen. Die Prüfung soll aber auch noch auf die Gegenwart von Ferrocyankalium ausgedehnt werden. Zu dem Ende sind der mit Salzsäure hergestellten Lösung des Kaliumcarbonats einige Tropfen Eisenchlorid zuzusetzen, wodurch, falls eine Ferrocyanverbindung anwesend ist, gleichfalls eine grüne oder blaue Färbung durch gebildetes Berlinerblau eintritt.

Zum Nachweise von Kieselerde, Thonerde, Calcium, Magnesium, Eisen werden mindestens 5 Gramme des Präparates in Wasser zu lösen, mit Essigsäure anzusäuern und einzudampfen sein. Der nach dem Befeuchten mit Essigsäure erhaltene und auf

etwa 120° erhitzte Trockenrückstand ist zunächst in Wasser aufzunehmen; bleibt ein ungelöster Rückstand, so ist derselbe auf Thonerde, Kieselerde und Eisen zu prüfen. Die wässerige Lösung wird mit Weinsäure übersättigt und durch Zusatz von dem gleichen Volum concentrirten Alkohols zunächst das Kalium als saures Tartrat grösstentheils ausgeschieden, die abfiltrirte Lösung wird zur Trockene gebracht, gelinde geglüht, dann in Salzsäure wieder aufgenommen und auf Calcium und Magnesium nach dem bereits mehrfach besprochenen Verfahren geprüft.

Die Prüfung auf freies Alkali und auf einen eventuellen Wassergehalt wird in der Weise vorgenommen, wie sie für die Prüfung der Pottasche angegeben war.

Die Pharmacopoe beschränkt die Grenze der Verunreinigungen für das vollständig getrocknete, reine kohlensaure Kalium auf 0·5 Procent. Es sollen daher 0·2 Gramme desselben mindestens 28·8 Cubikcentimeter der zehntelnormalen Oxalsäurelösung zur Neutralisation erfordern. Da 1 Cubikcentimeter der acidimetrischen Lösung 0·0069 Gramme Kaliumcarbonat neutralisirt, so zeigen 28·8 Cubikcentimeter derselben $28·8 \times 6·9 = 0·1988$ Gramm Kaliumcarbonat an, die in 0·200 Gramm des Präparates enthalten sein sollen. Die Ausführung der Probe bedarf nach dem vorstehend Erörterten keiner weiteren Erläuterungen. Es ist selbstverständlich, dass das den Standgefässen der Apotheken entnommene Präparat ohne vorausgehende Trocknung sich nicht probehältig zeigen kann, indem dasselbe aus der Luft Feuchtigkeit angezogen hat. Auch für den zulässigen Feuchtigkeitsgehalt eine Grenze zu ziehen und etwa, wie die deutsche Pharmacopoe es thut, den Procentgehalt an Carbonat auf 95 zu normiren, hat jedenfalls das Missliche, dass eine solche Grenze nicht auf Grund eines bestimmten Verhaltens des Präparates zu Wasser, sondern nur ganz arbiträr festzustellen und in Rücksicht der Eigenschaft des Kaliumcarbonats, Wasser stetig bis zum Zerfliessen anzuziehen, eine sehr schwankende ist. Die möglichst trockene Beschaffenheit des Präparates muss durch eine sorgfältige Verwahrung in kleineren, dem laufenden Bedarfe entsprechenden Gefässen angestrebt werden.

Kalium chloricum. Chlorsaures Kalium. $KClO_3$. Moleculargewicht 122·4. Chloras Potassii, seu kalicus. Kaliumchlorat.

Die Gewinnung dieses Salzes geschieht nur mehr fabriksmässig. Ehedem hatte man in Lösungen von Aetz- oder kohlensaurem Alkali Chlorgas eingeleitet; gegenwärtig benützt man Kalkmilch, welche bis etwa 60° erwärmt und in stetiger Bewegung durch Umrühren erhalten wird, währenddem man Chlorgas einleitet. Es bildet sich nach dem Reactionsschema aus $6\,CaO + 12\,Cl = 5\,CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2$ 1 Molecül chlorsaures und 5 Molecüle Chlorcalcium. Vermischt man die heisse Lösung mit dem gegenwärtig am leichtesten beschaffbaren Kalisalze, dem Chlorkalium, so scheidet sich beim Erkalten das schwer lösliche chlorsaure Kalium ab, während das gebildete Chlorcalcium in Lösung bleibt. Durch Umkrystallisiren wird das Präparat rein gewonnen.

Das chlorsaure Kalium bildet farblose, wasserfreie, luftbeständige, glas- Eigenschaften. glänzende Tafeln oder Blättchen, bei aus heissen Lösungen durch beständiges Umrühren gestörter Krystallisation sehr kleine, irisirende Schüppchen, die sich in etwa 16 Theilen kaltem, in 107 Theilen siedendem Wasser, wenig in Weingeist lösen. Die Lösung reagirt neutral, schmeckt kühlend salzig. Beim Zerreiben knistern die Krystalle, leuchten im Dunkeln. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, ohne Zersetzung zu erleiden, wenn die Temperatur noch nicht 350° erreicht hat; darüber hinaus entwickelt es Sauerstoff unter Bildung von überchlorsaurem Kalium, das, noch weiter erhitzt, in Chlorkalium und Sauerstoff zerfällt. Diese Zersetzung tritt schon bei Temperaturen zwischen 260—270° ein, wenn man das Kaliumchlorat mit Kupferoxyd oder mit Mangan- oder Bleisuperoxyd gemengt bis zu dieser Temperatur erhitzt.

Hiebei ist jedoch besonders darauf zu achten, dass jede Beimischung auch kleinster Mengen organischer Stoffe ausgeschlossen sei, da diese explosive Zersetzung veranlassen würden. Das Kaliumchlorat gibt an oxydirbare anorganische und organische Substanzen sehr leicht Sauerstoff ab, so dass schon beim Zusammenreiben solcher Mischungen Explosionen eintreten können. Es ist deshalb geboten, wenn z. B. Zucker, Schwefel, Schwefelmetalle, Kohle, Harze etc. mit Kaliumchlorat inniger gemengt werden wollen, die Substanzen für sich zu pulvern und die Pulver unter Vermeidung jedes erheblicheren Druckes zu mengen und insbesondere das Kaliumchlorat mit Weingeist zu befeuchten, bevor es zerrieben wird. Es ist deshalb auch zu empfehlen, dasselbe von vorneherein durch gestörte Krystallisation im verkleinerten Zustande vorräthig zu halten.

Wässerige Lösungen von Mineralsäuren, aber auch von Citronsäure und Weinsäure (nicht von Essigsäure), zersetzen das Salz. Salzsäure erzeugt zuerst Wasser und Chlorperoxyd, das aber dann mit dem Wasserstoff der Salzsäure sich weiter zu Chlor und Wasser umsetzt. Chlorperoxyd, $Cl\,O_2$, tritt auch auf, wenn concentrirte Schwefelsäure auf Kaliumchlorat einwirkt. Die Mischung färbt sich gelbroth, entwickelt gelbgrünen Dampf; die geringste Erwärmung oder das Einfallen von festen, besonders oxydirbaren Körperchen, selbst von einem Wassertropfen, erzeugt eine heftige Verpuffung, weshalb bei Vornahme dieser Reaction grosse Vorsicht anzuwenden ist und dazu nur sehr kleine Mengen genommen werden dürfen. Von salpetriger Säure freie Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf chlorsaures Kalium, ebenso wird auch Schwefelwasserstoff in der wässerigen Lösung von Kaliumchlorat nicht zersetzt.

Prüfung. Bei der Prüfung dieses Präparates (vergl. Bd. III, pag. 118) ist darauf zu sehen, dass das Salz neutral reagire, eine klare, wässerige Lösung gebe, die weder durch Silber, noch durch Baryumnitrat einen Niederschlag erzeuge, auch nicht von oxalsaurem Ammonium und von Schwefelwasserstoff irgendwie verändert werde.

Der Nachweis von beigemengtem Salpeter ist insoferne schwierig, als die gewöhnlichen Reactionen wegen des Verhaltens der Chlorsäure nicht verwendbar sind. Durch Kochen einer Probe mit überschüssiger concentrirter Kalilösung unter Zusatz von einem Gemenge Zink- und Eisenpulver lässt sich an der Bildung von Ammoniak die Salpetersäure nachweisen; sicher jedoch nur dann, wenn grössere Mengen Salpeter, 2 Procent und darüber, vorhanden sind. Zum Nachweise geringerer Mengen erhitzt man eine Probe, mit etwa dem vierten Theil Eisenoxyd oder Kupferoxyd vermengt, in einem Proberöhrchen bei einer 200° nicht übersteigenden Temperatur, so lange sich noch Sauerstoff entwickelt, und zieht hierauf den erkalteten Rückstand mit Wasser aus. Die wässerige Lösung eignet sich zur Vornahme der Reactionen, mit welchen Salpetersäure nachzuweisen ist.

Eine Verunreinigung mit chlorsaurem Natrium ist leicht durch die grössere Löslichkeit desselben in heissem Alkohol nachzuweisen. Man fällt aus der erkalteten filtrirten Lösung das Kalium durch Weinsäure, filtrirt und verdampft das Filtrat zur Trockene. Der Rückstand muss eine intensiv gelbe Färbung der Gasflamme erzeugen.

Bei der vorbesprochenen Gewinnungsweise des Kaliumchlorats ist eine Verunreinigung mit Arsensäure wohl kaum wahrscheinlich. Zum Nachweise könnte ein Theil der wässerigen Lösung, die für die Prüfung auf Salpeter erhalten wurde, verwendet werden. Man dampft sie unter Zusatz von Schwefelsäure ein und prüft im Marsh'schen Apparate.

Kalium hydrooxydatum. Kaliumhydroxyd. KOH. Moleculargewicht 56. Liquor Kali caustici. Kali causticum fusum. Lapis causticus chirurgorum. Kalihydrat. Aetzkali.

Da das Kalihydrat nur als Aetzmittel für den äusserlichen Gebrauch bestimmt ist, so stellt auch die Pharmacopoe keine höheren Ansprüche auf die Beschaffenheit dieses Präparates, als wie es aus gereinigter Pottasche gewonnen werden kann.

Zur Darstellung des Aetzkali wird 1 Theil Kaliumcarbonat in 12 Theilen Wasser gelöst, im blanken, eisernen Kessel zum Sieden erhitzt und dann so lange mit einem aus $^2/_3$ Theilen Kalk und $2^1/_2$ Theilen Wasser hergestellten Brei versetzt, bis eine herausgenommene Probe, in verdünnte Salzsäure filtrirt, nicht mehr aufbraust. Die noch warme Flüssigkeit wird in ein angewärmtes Glasgefäss gefüllt und, vor Luftzutritt geschützt, der Klärung überlassen. Die klare Flüssigkeit wird mittelst eines Hebers abgezogen und in einer Silberschale möglichst rasch eingedampft, bis sie entweder das specifische Gewicht 1·33 erlangt hat (in dem Falle ist sie als Liquor Kali caustici in durch Glasstopfen, die mit Paraffin überzogen sind, verschlossenen Flaschen zu verwahren), oder soweit abgedampft, bis ein herausgenommener Tropfen auf einer kalten Fläche sofort erstarrt. Die geschmolzene, ruhig fliessende Masse ist in Formen oder in Platten gegossen, nach dem Erstarren in angewärmten Gefässen zu verwahren Darstellung.

Um reines Aetzkali darzustellen, verwendet man reines kohlensaures Kalium, und statt Aetzbaryt gebrannten Marmor, oder man stellt aus Kaliumsulfat mittelst Aetzkalk eine verdünnte Kalilösung her, die zur geforderten Concentration in einer Silberschale verdampft wird.

Auch durch Glühen des Kalisalpeters mit oxydirbaren Metallen, Kupfer etc., wird Aetzkali gewonnen.

Die Lösungen von Kaliumhydroxyd können in eisernen Gefässen bis zum specifischen Gewichte 1·16 verdampft werden. Bei weiterer Concentration oxydirt sich das Eisen (desgleichen auch das Kupfer) sehr rasch, weshalb das weitere Verdampfen, weil Porzellan- und Steinzeuggefässe rasch angegriffen und selbst Platingefässe oxydirt werden, nur in silbernen Gefässen vorzunehmen ist.

Die bis zum specifischen Gewichte 1·33 eingedampfte Aetzlauge enthält noch Chlorkalium, schwefelsaures und kieselsaures Kalium und Thonerde gelöst. Beim längeren Stehen solcher Lösung scheidet sich Kaliumsulfat und vorhandenes Carbonat aus, das Silicat dagegen, die Thonerde und das Chlorkalium bleiben auch in solcher Lauge gelöst. Um diese Beimengungen zu entfernen, übergiesst man das geschmolzene Aetzkali mit etwa der dreifachen Menge Weingeist und lässt die entstandene Lösung einige Zeit absetzen. Hiebei bilden sich zwei Schichten, von denen die untere, wässerige, die verunreinigenden Salze, die obere, alkoholische, das Kaliumhydroxyd neben kleinen Mengen Chlorkalium und kieselsaurem Kalium und etwas durch Zersetzung des Alkohols gebildetes Acetat und Carbonat enthält. Die mittelst eines Hebers abgezogene obere Schichte liefert nach dem Eindampfen das Kali causticum Alcohole depuratum, das, wie ersichtlich, noch keineswegs reines Kaliumhydroxyd ist.

Eigenschaften. Das reine, wasserfreie Kaliumhydroxyd ist eine weisse, harte, spröde Masse von strahligem Gefüge, an der Luft zerfliesslich unter Aufnahme von Wasser und Kohlensäure, verdampft in starker Rothgluth, wird zersetzt in der Weissglühhitze. In 0·5 Theilen Wasser löst es sich unter starker Wärmeentwicklung, ist auch in Alkohol löslich, weniger in Aether. Die alkoholische Lösung färbt sich in Folge Oxydation des Alkohols zu Aldehyd alsbald braun. Aus der concentrirtesten wässerigen Lösung scheiden sich bei niederer Temperatur Krystalle aus, die aus $KOH + 2H_2O$ bestehen; diese Krystalle verlieren über Schwefelsäure im leeren Raume 1 Molecül H_2O. Kalihydrat, das nicht vollkommen entwässert ist, zerfliesst an der Luft besonders rasch. Derartige Stängelchen werden bei der Aufbewahrung weich und sind leicht zerdrückbar.

Das Aetzkali fühlt sich zwischen den Fingern schlüpfrig an, wirkt auf die Haut im weiteren Umfange ätzend, zerfrisst insbesondere thierische Gewebe und löst sie auf; Pflanzengewebe widerstehen etwas mehr. Fette und Oele werden rasch verseift. Die wässerige Lösung wirkt als starke Base, scheidet aus den Salzen der reinen Erden und Metalle die Hydroxyde unter Bildung von Kalisalzen aus. Bei Zutritt der Luft mit noch weiter oxydirbaren Oxyden erhitzt, verwandelt es z. B. die

Manganoxyde zu Mangansäuren, das Chromoxyd zu Chromsäure, bildet, mit Platin geschmolzen, Platinoxydkali. Die meisten organischen Körper werden zerstört, wobei sich je nach der Natur des organischen Körpers und nach der Temperatur verschiedenartige Kalisalze bilden.

Reactionen. Als Erkennungsmittel für Kalium dienen neben der violetten Flammenfärbung, die bei Gegenwart von Natrium durch blaues Kobaltglas oder verdünnte Indigolösung beobachtet werden kann, concentrirte Lösungen von Platinchlorid, von Weinsäure, beziehungsweise Natriumhydrotartrat, ferner Kieselfluorwasserstoff- und Ueberchlorsäure; beide letzteren wirken nur in concentrirteren Lösungen fällend. Die Weinsäurereaction wird, wo zulässig, durch Alkoholzusatz gefördert. Die Reaction mit Platinchlorid fordert neutrale oder nur schwach saure Lösungen, Eindampfen der Probe zur Trockene und Behandeln des erkalteten Rückstandes mit Alkohol, in dem das Kaliumplatinchlorid wenig löslich ist.

Prüfung. Bei Prüfung des Aetzkali ist nach Vorschrift der Pharmacopoe (vergl. Bd. III, pag. 119) im Allgemeinen nur jener Grad von Reinheit gefordert, dass sich das Präparat in verdünntem Weingeist fast vollkommen löse, somit von fremden Salzen, Nitrat, Carbonat, Sulfat, Chlorid, nur geringe Mengen enthalte. Auf die Verunreinigung mit Kieselerde und Thonerde wird nicht Bedacht genommen, sie werden nachgewiesen durch Abdampfen einer mit Salzsäure übersättigten Probe. Man erhitzt den Trockenrückstand auf etwa 120° und löst nach dem Erkalten denselben in Wasser; die Kieselerde bleibt ungelöst zurück, die Thonerde wird aus der Lösung durch Ammoniaksalz gallertartig ausgeschieden.

Ein geringer Kohlensäuregehalt kann nicht beanstandet werden, weil sowohl beim Eindampfen der Kalilösung, als auch beim Aufbewahren des geschmolzenen Präparates die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft unvermeidbar ist. Derselbe soll jedoch nicht soviel betragen, dass beim Einträufeln der Kalilösung in verdünnte Säuren ein lebhafteres Aufbrausen erfolgt. Eine Grenze des noch zulässigen Gehaltes lässt sich schwer ziehen. Nach Vorschrift der deutschen Pharmacopoe soll 1 Theil Aetzkali, in 2 Theilen Wasser gelöst und mit 15 Theilen Kalkwasser gekocht, ein Filtrat geben, das, in Salpetersäure getröpfelt, nicht mehr aufbraust. Darnach würden etwa 0·4 Procente CO_2 noch geduldet. Von Sulfaten und Chloriden darf nicht mehr vorhanden sein, als genügt, mit Baryum- oder Silbernitratlösung eine schwache Trübung in der mit Salpetersäure angesäuerten Probe zu bewirken.

Ein geringer Gehalt an Aetznatron findet sich im Aetzkali fast immer. Er wäre in der Art, wie bei der Prüfung des kohlensauren Kaliums angegeben wurde, nachzuweisen. Die Prüfung auf Nitrat und Nitrit ist in der schwefelsauren Lösung des Aetzkali entweder mit Indigolösung oder mit Eisenvitriol und concentrirter Schwefelsäure vorzunehmen. Ein besonderer Nachweis auf Nitrit kann durch die Entfärbung erhalten werden, welche zugesetzte Kaliumpermanganatlösung erzeigt.

Ueber die Güte des Präparates im Allgemeinen und dessen Wassergehalt erhält man eine summarische Auskunft durch die alkalimetrische Bestimmung mit Zehntelnormal-Kalilösung. Löst man etwa 0·2 Gramm Kalihydrat, genau abgewogen, in 20 Cubikcentimetern Wasser, setzt einige Tropfen Lackmustinctur und dann die Normaloxalsäure bis zum Eintritt der Neutralität zu, so zeigt jedes verbrauchte Cubikcentimeter der Oxalsäurelösung 0·0056 Gramm KOH an. Das Product aus 5·6 mit der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der letzteren ergibt die in 0·2 Gramm enthaltene Menge Kaliumhydroxyd. Der Abgang entfällt zum Theil auf die Verunreinigung mit Salzen, grösseren Theils auf den Wassergehalt. Rücksichtlich des letzteren ist zu bemerken, dass in den krystallisirten Verbindungen des KOH mit 2 Molecülen H_2O 39·1 Procent und in der mit 1 Molecül Wasser 24·3 Procent Wasser enthalten sind. Ein Wassergehalt von 10—20 Procent kommt in der Handelswaare häufig vor.

Kalium hydrotartaricum. Hydroweinsaures Kalium. $(CH\,OH)_2\begin{matrix}COOH\\COOK\end{matrix}$.

Moleculargewicht 188.

Kalium bitartaricum. Tartarus depuratus. Cremor tartari. Weinstein. Kaliumbitartrat.

Zum arzneilichen Gebrauche ist der gereinigte Weinstein vorgeschrieben, und sollen die reineren Handelssorten hiezu verwendet werden.

Gewonnen wird derselbe aus dem rohen Weinstein durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Anwendung von Eiweiss und Thierkohle behufs Klärung und Entfernung der im rohen Weinstein enthaltenen Hefebestandtheile und färbenden Stoffe. Je nachdem man die erhaltene geklärte und entfärbte Lösung langsam oder rasch erkalten lässt und die Krystallisation durch Umrühren stört, werden wohl ausgebildete Krystalle oder ein weisses krystallinisches Pulver erhalten; man hält das letztere für das reinere Präparat. Der im rohen Weinstein enthaltene weinsaure Kalk lässt sich bei diesem Verfahren nicht ganz beseitigen; da er in 350 Theilen siedendem Wasser löslich ist, so bleibt auch beim Umkrystallisiren ein Theil in Lösung. In den gewöhnlichen Handelssorten sind bis 20 Procent Calciumtartrat enthalten. Bis auf kleine Mengen lässt sich das Calciumtartrat aus dem gereinigten Weinstein entfernen, wenn man denselben, gepulvert mit salzsäurehältigem Wasser (1:10), im Wasserbade digerirt, alsdann erkalten lässt, den ausgeschiedenen Weinstein mit kleinen Quantitäten Wasser auf einem Trichter auswäscht, bis Silbernitrat im Filtrate keine Chlorreaction mehr anzeigt. Die salzsaure Lösung enthält eine namhafte Menge Weinsäure und Weinstein gelöst; sie wird zur Darstellung der Weinsäure verarbeitet. Gewinnung.

Vollkommen kalkfreier Weinstein lässt sich nur auf Umwegen durch Zusammenmischen von Weinsäurelösungen mit kohlensaurem Kalium in äquivalentem Verhältnisse, 300 Theile Weinsäure und 138 Theile Kaliumcarbonat, herstellen.

Das hydroweinsaure Kalium bildet farblose, durchsichtige, (wenn kalkfrei) luftbeständige Krystalle, die sich in 220 Theilen Wasser bei 15°, in etwa 15 Theilen Wasser von 100° lösen, in Alkohol sehr wenig, in Aether unlöslich sind. Die wässerige Lösung reagirt und schmeckt sauer, mit Weingeist gemischt, scheidet sie den grössten Theil des Salzes krystallinisch ab. Mineralsäuren, insbesondere Salz- und Salpetersäure, erhöhen die Löslichkeit des Weinsteins im Wasser; nur Essigsäure ist hierauf von geringem Einfluss. Durch Aetz- und kohlensaure Alkalien, auch durch Ammoniak wird das saure Kaliumtartrat in neutrales verwandelt und dadurch in Wasser löslicher. Eigenschaften.

Bei der trockenen Destillation wird der Weinstein zersetzt; neben gasförmigen und theerigen Producten erhält man ein wässeriges, sauer reagirendes Destillat, das Ameisensäure, Essigsäure, Aceton, Pyrotrauben-, Pyroweinsäure etc. enthält.

Die Prüfung des Weinsteins (vergl. Bd. III, pag. 119) wird zunächst im Schüttelwasser auf die Anwesenheit von durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium fällbaren Metallen — Blei, Kupfer, Eisen — ferner von Schwefelsäure und Chlor vorzunehmen sein. Proben dieser Schüttelflüssigkeit dürfen, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, keine, selbst nicht gegen einen weissen Untergrund bemerkbare bräunliche Färbung zeigen und auch nach Zusatz von Ammoniak keine Färbung hervorrufen; ein anderer Theil dieser Flüssigkeit darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure einerseits mit Baryumnitrat, anderseits mit Silbernitratlösung versetzt, mit ersterem Reagens überhaupt keine Veränderung, mit letzterem nur ein schwaches Opalisiren erzeugen. Weinstein, in Kalilauge gelöst, darf beim Erwärmen kein Ammoniak entwickeln. Prüfung.

Eine Prüfung auf Calciumtartrat ist von der Pharmacopoe nicht vorgeschrieben, ein geringer Gehalt also nicht zu beanstanden. Löst man gepulverten Weinstein in 3 Theilen Ammoniakflüssigkeit, so erhält man eine klare Lösung, wenn die Menge

des Calciumtartrats nicht über 1 Procent beträgt; in einer solchen Lösung bewirkt Kleesäure noch keinen erheblicheren Niederschlag, wohl aber, wenn man die wässerige Lösung, die mit Essigsäure angesäuert ist, mit oxalsaurem Ammoniak versetzt.

Ein Gehalt von Thonerde in Weinstein ist dann genau nachzuweisen, wenn zunächst 2—3 Gramme des Salzes im Porzellantiegel verkohlt und der kohlige Rückstand mit Salzsäure ausgezogen wird. Das saure Filtrat scheidet nach Uebersättigung mit Ammoniak gelatinöse Flocken nach einiger Zeit ab, wenn überhaupt weinsaure Thonerde vorhanden war.

Kalium hypermanganicum. Uebermangansaures Kalium. $KMnO_4$. Moleculargewicht 158. Kalium permanganicum. Kaliumpermanganat.

Das Kaliumpermanganat wird vorzüglich als Desinfectionsmittel und als qualitatives und quantitatives Reagens verwendet.

Zu dessen Gewinnung wird zunächst die rohe Schmelze des Kaliummanganats (erhalten beim Glühen von Manganoxyden mit Gemengen von Kalihydrat, salpetersaurem oder chlorsaurem Kalium) in Wasser gelöst und dann entweder durch Kochen oder durch Behandlung der Lösung mit Chlor oder Brom in Permanganat überführt. Die klare Lösung wird abgegossen, durch Glaswolle oder durch ausgeglühten Asbest oder durch Schiessbaumwolle filtrirt und dann, vor Staub geschützt, möglichst rasch bis zur Bildung einer Salzhaut eingedampft. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden auf einem Trichter gesammelt und nach vollkommenem Absaugen der Mutterlauge auf poröser Thonplatte getrocknet. Durch einmaliges Umkrystallisiren

Verhalten. erhält man das reine Salz in dunkelpurpurfarbenen Prismen, welche bei 100° ein wenig Decrepitationswasser verlieren, bei 240° unter Sauerstoffabgabe in mangansaures Kalium und Mangansuperoxyd zerfallen. Die Krystalle lösen sich in 16 Theilen Wasser von 15° mit purpurrother, in concentrirter Schwefelsäure mit olivengrüner Farbe. Bei der Lösung in Schwefelsäure ist jede Erwärmung zu vermeiden, weil die ausgeschiedene Uebermangansäure sich hiebei als violetter Dampf entwickelt, wegen ihrer Unbeständigkeit aber auch zersetzt wird, ozonisirten Sauerstoff frei gibt und bei 65° unter Feuererscheinung detonirt.

Die gesättigte wässerige Kaliumpermanganatlösung — Chamäleonlösung — färbt sich beim Kochen mit concentrirter Kalilauge dunkel violett, dann intensiv grün und geht unter Sauerstoffentwicklung in Kaliummanganat über. Verdünntere Kalilösung bewirkt diese Reduction nur bei Gegenwart organischer Substanzen, von Schwefelkalium oder unterschwefligsaurem Salz. Die wässrige Lösung lässt sich bei Abwesenheit reducirender Substanzen unverändert aufbewahren; sie wirkt kräftig oxydirend auf zahlreiche organische wie anorganische Körper. Vollzieht sich die Oxydation in neutralen Lösungen, d. h. bei Abwesenheit freier Mineralsäuren, so gibt 1 Molecül $K_2Mn_2O_8$ 3 Sauerstoffatome ab und es entsteht ein brauner, flockiger Niederschlag, der Mangansuperoxydhydrat ist (? $Mn_4O_{10}H_3K$); ist dagegen eine genügende Menge freier Mineralsäure vorhanden, so bildet sich ein Manganoxydulsalz und werden von 1 Molecül $K_2Mn_2O_8$ zumeist 5 Atome Sauerstoff zur Oxydation disponibel. Aus concentrirter Salzsäure macht das Kaliumpermanganat Chlor frei.

Die färbende Kraft des Kaliumpermanganats in wässeriger Lösung ist eine sehr grosse. Bei nur $\frac{1}{1000}$ Salzgehalt ist eine 4 Centimeter dicke Flüssigkeitsschichte kaum mehr durchsichtig. Eine Lösung von Permanganat in 50.000 Theilen Wasser färbt sich mit Aetzlauge tief blauviolett und nimmt dann in Folge Reduction zu Manganat eine noch intensivere grüne Färbung an.

Prüfung. Die Reinheit des Präparates ergibt sich schon an der Beschaffenheit der Krystalle, die metallglänzend trocken, gut ausgebildet sind; sie müssen sich in Wasser vollständig und klar lösen, ohne einen Bodensatz abzuscheiden.

Die vollste Gewähr für die absolute Reinheit des Salzes gibt die titrimetrische Probe. 63 Theile reinste Kleesäure müssen durch 31·6 Theile Kaliumpermanganat

zu Wasser und Kohlensäure oxydirt werden, wenn beide Substanzen in wässeriger, mit verdünnter Schwefelsäure versetzter Lösung erwärmt werden (vergl. Bd. III, pag. 232). Specielle Proben auf Chlor, Schwefelsäure und Salpetersäure, welche das Präparat verunreinigen können, lassen sich leicht vornehmen, wenn zuvor durch Erwärmen mit Weingeist die Uebermangansäure zersetzt und als Superoxydhydrat abgeschieden wird.

Kalium jodatum. Jodkalium. KJ. Moleculargewicht 166. **Potassii jodidum. Kaliumjodid.**

Für die Darstellung des Jodkaliums gibt es eine grosse Zahl von Vorschriften. Man stellt es dar durch Neutralisiren von reinem oder von kohlensaurem Kali mit reiner Jodwasserstoffsäure oder durch Auflösen von Jod in ätz- oder kohlensaurer Kalilösung, in welchem Falle sich neben Jodkalium auch jodsaures Kalium bildet, das durch Reduction mit Kohlenpulver in Jodkalium verwandelt wird. Durch Zersetzen der Jodide von Baryum oder Calcium mit Kaliumsulfat, vorzüglich aber des Eisenjodürs mit Kaliumcarbonat wird häufig Jodkalium dargestellt.

Um Jodkalium zu reinigen, wird es in wenig Wasser gelöst, mit Jodwasserstoff übersättigt und zur Krystallisation verdampft. Aus nicht zu concentrirter Lösung scheidet sich das Jodkalium in harten, durchsichtigen, scharfsalzig schmeckenden Würfeln ab; aus heissen Lösungen wird es in porzellanartig trüben und zerbrechlichen Würfeln erhalten, aus freies Jod haltender Lösung krystallisirt es in Octaëdern, aus alkalischer Lösung in Säulen bildenden Aggregaten von Würfeln.

Das Salz hat einen eigenthümlichen, schwachen Geruch, es schmilzt bei 639° (Bromkalium bei 703°) schon im Glasrohre zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, beim Erkalten erstarrt es zu einer undurchsichtigen Krystallmasse. In mässiger Rothgluth verdampft es, verliert dabei Jod, das rückbleibende Salz enthält etwas jodsaures Kalium und reagirt alkalisch; an feuchter Luft zerfliesst es. Ozon und Kohlensäure scheiden Jod aus und veranlassen dadurch eine gelbliche Färbung. 100 Theile Wasser bei 0° lösen 127, bei 100° 223 Theile Jodkalium. Die Löslichkeit steigt proportional der Temperatur. In absolutem Alkohol ist das Jodkalium schwer löslich; von concentrirtem Alkohol werden bei 17° 12 Theile, bei Siedehitze 5 Theile erfordert. Entwässertes Glycerin löst Jodkalium in reichlicher Menge. 1 Theil Jodkalium, in 2 Theilen Wasser gelöst, nimmt 1·5 Theile Jod auf; aus der schwarzbraunen Lösung fällt nach Zusatz von wenig Wasser die Hälfte des gelösten Jods nieder. Die davon getrennte Lösung gibt an Schwefelkohlenstoff das vorhandene Jod nicht leicht vollständig ab, dagegen entzieht eine Jodkaliumlösung dem Schwefelkohlenstoff das Jod vollständig. Eine alkoholische Jodjodkaliumlösung gibt an Schwefelkohlenstoff nur Spuren von Jod ab. Eigenschaften.

Verdünntere Säuren rufen in der Auflösung des reinen Jodkaliums keine sichtbare Veränderung hervor, es erfolgt jedoch Abscheidung von Jod, sobald die geringste Menge Jodsäuresalz vorhanden ist; dasselbe bewirken salpetrigsaure Salze bei Gegenwart freier Schwefelsäure. Chlorwasser, Bromwasser, untersalpetersäurehältige Salpetersäure, Eisenchlorid, schwefelsaures Eisenoxyd, concentrirte Schwefelsäure, Chromsäure scheiden aus Jodkaliumlösungen Jod ab. Kaliumpermanganat führt in verdünnter Lösung das Jodkalium in Kaliumjodat über. Aus wässerigen Lösungen lässt sich durch ein Gemisch von Kupfervitriol und Eisenvitriollösung alles Jod als Kupferjodür ausfällen; die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit kann zum Nachweis von Chlor, Brom, Salpetersäure benützt werden.

Bei Prüfung des Jodkaliums auf seine Reinheit (vergl. Bd. III, pag. 121) ist vor Allem darauf zu sehen, dass das Präparat vollkommen farblos, trocken sei, sich im concentrirten Alkohol beim Erwärmen vollständig löse (Verhältniss 1 KJ in 10 Alkohol), auf befeuchtetes, rothes Lackmuspapier gelegt, nicht sofort alkalisch reagire, mit verdünnter Schwefelsäure benetzt, sich nicht sogleich gelb und Stärke- Prüfung auf die Reinheit.

kleister blau färbe. Die wässerige Lösung darf durch Kalkwasser nicht getrübt werden (Carbonate), mit Schwefelwasserstoffwasser keine braune Färbung oder Fällung von Schwefelmetallen, insbesondere von Blei, das aber nur in stärker verdünnter Lösung vollständig niedergeschlagen wird, erzeugen, auch nicht durch salpetersaures Baryum nach Zusatz von etwas Salpetersäure getrübt werden. Insbesondere ist auch auf einen Cyangehalt Bedacht zu nehmen, der in der wässerigen Lösung nach Zusatz von Eisenoxyduloxyd und etwas Kalilauge zur Bildung von Ferrocyankalium Anlass gibt, wodurch nach dem Ansäuern mit Salzsäure Berlinerblau abgeschieden wird. Die Prüfung auf Chloride, Bromide und Natriumverbindungen ist in der bei Bromkalium angeführten Art vorzunehmen. Das Jodnatrium ist sehr zerfliesslich und verliert sehr leicht Jod.

Eine collective Probe, welche zugleich über die Menge sämmtlicher Verunreinigungen Aufschluss gibt, besteht in der massanalytischen Bestimmung des Jodgehaltes des Präparates (vergl. pag. 383).

Kalium natrio tartaricum. Weinsaures Natriumkalium.

$C_2H_2(OH)_2 {}^{COOK}_{COONa} + 4\ H_2O$. Moleculargewicht 282.

Tartarus natronatus, Sal Seignetti. Kaliumnatriumtartrat, Seignettsalz.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 100 Theile gereinigter Weinstein in 200 Theilen Wasser im Wasserbade erwärmt und alsdann so viel reines kohlensaures Natrium (etwa 76 Theile) zugesetzt, bis die heisse Flüssigkeit nach dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung schwach alkalisch reagirt. Hierauf lässt man behufs Ausscheidung des Calciumtartrats die Flüssigkeit einige Tage stehen, filtrirt die geklärte Lösung und dampft sie bis zur Salzhaut ein. Durch langsames Erkalten lässt man sie krystallisiren. Die ausgeschiedenen Krystalle werden gesammelt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Eigenschaften. Das Kaliumnatriumtartrat bildet grosse, farblose, durchsichtige, rhombische Säulen, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa $1^1/_2$ Theilen, bei 100° in $^1/_3$ Theil Wasser zu einer neutralen, nicht unangenehm salzig schmeckenden Flüssigkeit, ist in Alkohol unlöslich. An trockener Luft verwittern die Krystalle, schmelzen bei 70—80° in ihrem Krystallwasser und werden bei 220° zersetzt. Bei 100° verlieren dieselben 3 Molecüle Krystallwasser. Wird der wässerigen Lösung Weinsäure oder eine geringe Menge anderer Säuren zugesetzt, so scheiden sich Weinsteinkrystalle ab.

Prüfung. Die Prüfung des Präparates (vergl. Bd. III, pag. 121) ist in gleicher Weise vorzunehmen, wie die des Weinsteins. Die Pharmacopoe fordert, dass das Salz frei von Metallen, von Ammonium- und Calciumverbindungen, von Schwefelsäure sei, und lässt nur Spuren von Chloriden zu.

Eine collective Probe wäre an einer abgewogenen Menge, etwa 0·5 Gramm des Salzes, vorzunehmen, indem man dieselbe verkohlt und in dem wässerigen Auszuge mittelst der zehntelnormalen Oxalsäurelösung den Alkaligehalt bestimmt. Jedes Cubikcentimeter der verbrauchten Oxalsäurelösung zeigt 0·0141 Gramm Seignettsalz an. Das Product aus dieser Zahl in die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Oxalsäurelösung gibt die Menge Seignettsalz an, welche in der abgewogenen Probe enthalten ist.

Kalium nitricum. Salpetersaures Kalium. NO_3K. Mischungsgewicht 101.

Nitrum. Nitras kalicus. Salpeter. Kaliumnitrat.

Der Salpeter kommt in der Natur sehr verbreitet vor, meist neben anderen Nitraten, insbesondere neben Calciumnitrat; er ist ein wesentlicher Bestandtheil der Ackererde. Ein kalk- und alkalireicher, von thierischen Abfällen durchtränkter Boden ist die ergiebigste Bildungsstätte für die salpetersauren Salze. Natürliche Salpeter-

lager finden sich in wärmeren, regenarmen Gegenden, so in Spanien, Ungarn, Egypten, Indien.

Gewinnungsweisen und Reindarstellung.

Gewonnen wird der Salpeter durch einfaches Auslaugen der salpeterhältigen Erde unter Zusatz von Pottasche, um auch das Calciumnitrat in Kaliumnitrat zu verwandeln, und Verdunsten der Lauge zur Krystallisation. Die Anlagen von Salpeterplantagen, in welchen man künstlich die für die Bildung des Salpeters günstigsten Bedingungen herstellte, sind gegenwärtig durch die Darstellung des sogenannten Conversionssalpeters verdrängt worden. Man verwerthet die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse, welche zwischen den chlor- und salpersauren Verbindungen des Kaliums und Natriums, namentlich bei verschiedenen Temperaturen, bestehen, zur Umwandlung des in Südamerika in grosser Anhäufung vorkommenden Natriumsalpeters — Chilisalpeters — in Kaliumsalpeter mittelst Zusammenmischen in äquivalenten Verhältnissen, mit Chlorkalium in der Siedehitze. Es entsteht aus $NO_3Na + KCl$ eine Umbildung in $NO_3K + NaCl$. Da das Chlornatrium in kaltem und heissem Wasser nahezu gleiche Löslichkeit besitzt, wogegen der Kalisalpeter in siedendem Wasser nahezu zehnmal leichter löslich ist, als bei 15^0, und die Löslichkeit des Natronsalpeters in kaltem und heissem Wasser nicht beträchtlich verschieden ist, so erfolgt die Umsetzung derart, dass während des Eindampfens Chlornatrium sich ausscheidet und so grösserentheils entfernt werden kann, wogegen der Kalisalpeter als das leichtest lösliche Salz in Lösung bleibt, aus der er aber beim Erkalten als das schwerst löslich gewordene zuerst herauskrystallisirt. Durch Umkrystallisiren wird er gereinigt. Um die Chloride möglichst zu entfernen, wird das Krystallmehl auf Trichter gebracht und mit möglichst kleinen Mengen kalten Wassers durch sogenanntes Decken ausgewaschen. Die letzten Spuren von Chloriden lassen sich nur derart beseitigen, dass man der heissen Salpeterlösung etwa bis 5 Procent Salpetersäure zusetzt und diese saure Lösung unter Umrühren bis zur Trockene verdampft.

Eigenschaften.

Das salpetersaure Kalium bildet farblose, grosse rhombische, meist längsgestreifte, Prismen. Die grösseren Krystalle schliessen immer Mutterlauge ein, weshalb man, um reines Salz zu gewinnen, es vorzieht, die Krystallisation zu stören und reineres Krystallmehl herstellt. Dasselbe löst sich bei 15^0 in etwa 3·8 Theilen, in der Siedehitze in 0·4 Theilen Wasser. In Alkohol ist es fast unlöslich; die wässerige Lösung reagirt auf Lackmus neutral, schmeckt kühlend salzig, bitterlich. Bei 350^0 schmilzt der Kalisalpeter ohne Zersetzung und gibt nach dem Erkalten eine strahlig krystallinische, kaum alkalisch reagirende Masse. In höherer Temperatur zersetzt er sich zunächst unter Sauerstoffabgabe in Kaliumnitrit, bei sehr hoher Temperatur entsteht Kaliumoxyd. Bei Gegenwart oxydirbarer Substanzen erfolgt Oxydation derselben, häufig unter lebhafter Feuererscheinung und Verpuffung.

Prüfung.

Bei Prüfung des Kalisalpeters ist vor Allem darauf zu sehen, dass er vollkommen trocken sei (mit Chloriden oder anderen Nitraten verunreinigter wird alsbald feucht), in 10 Theilen Wasser gelöst neutral reagire. Die klare Lösung darf durch Schwefelwasserstoff und Baryumnitratlösung nicht verändert, auf Zusatz von kohlensaurem Natrium beim Erwärmen nicht getrübt werden (Calcium- oder Magnesiumverbindungen). Durch Silbernitratlösung darf in der mit Salpetersäure angesäuerten Flüssigkeit erst nach einiger Zeit eine leichte Trübung sich bemerkbar machen. Ein Körnchen des Salpeters mittelst eines Platindrahtes in die Gasflamme gehalten, soll eine violette und nicht die gelbe Natriumfärbung zeigen. Eine Probe (etwa 1 Gramm) mit verdünntem Weingeist gekocht, soll nach dem Erkalten ein Filtrat geben, das, zur Trockene verdunstet, nur wenig Rückstand lässt, der auf chlorsaures Kalium und auf salpetersaures Natrium zu prüfen ist.

Kalium sulfuratum. Schwefelkalium.
Hepar sulfuris kalinum. Kalischwefelleber. Kaliumsulfid.

Verschiedene Zusammensetzung.

Nach Vorschrift der Pharmacopoe ist die Schwefelleber für die Anwendung zu Bädern aus Schwefel und rohem kohlensauren Kalium, der Pottasche,

für den sonstigen arzneilichen Gebrauch aber mit reinem Kaliumcarbonat zu bereiten. Die vorgeschriebenen Mengenverhältnisse sind von den meisten Pharmacopoeen für diese Präparate dieselben. Bezweckt wird damit die Herstellung eines Präparates, das dem Hauptbestandtheile nach dreifach Schwefelkalium neben unterschwefligsaurem oder schwefelsaurem Kalium, meist noch überschüssiges Kaliumcarbonat enthält. Nach dem Reactionsschema $3\,K_2CO_3 + 8\,S = 3\,CO_2 + 2\,K_2S_3 + K_2S_2O_3$ bedarf 1 Theil Schwefel zur Herstellung dieser Verbindungen 1·617 Theile Kaliumcarbonat. Für das Kalium sulfuratum pro balneo ist dieses Verhältniss genau eingehalten, da in der dazu verwendeten Pottasche 80 Procent, also in 2 Theilen 1·6 Theil, Kaliumcarbonat enthalten sein sollen. Für das reinere Präparat aber ist das Verhältniss überschritten, selbst wenn das ungetrocknete Carbonat dazu verwendet wird. Der Ueberschuss des Carbonats rechtfertigt sich damit, dass bei einem solchen die Schwefelung des Kaliums bei niedrigerer Temperatur erfolgt und dadurch die Bildung von Sulfat, welches die vollständige Lösung des Präparates in verdünntem Alkohol beeinträchtigt, vermieden wird.

Einfluss der Schmelz-Temperatur. Um die Tragweite der Bereitungsvorschrift der Pharmacopoe richtig aufzufassen, ist noch hervorzuheben, dass die Temperatur, unter welcher die Verbindung des Schwefels eingeleitet wird, wesentlich die Zusammensetzung des Productes beeinflusst. Wird das Erhitzen des innigen Gemisches aus 1 Theil Schwefel und 2 Theilen Kaliumcarbonat bei mässiger Feuerung nur so lange fortgesetzt, bis die Entwicklung der Kohlensäure beendet ist und beim Auflösen einer Probe in Wasser kein Schwefel ausgeschieden bleibt, so besteht die Masse im Wesentlichen aus dreifach Schwefelkalium und unterschwefligsaurem Salz. Setzt man aber das Erhitzen weiter fort — und dies verlangt die österreichische Pharmacopoe — bis die Masse ruhig fliesst, so wird aus dem unterschwefligsauren Salze schwefelsaures Salz und fünffach Schwefelkalium gebildet. $4\,(K_2S_2O_3)$ geben $3\,K_2SO_4$ und K_2S_5. Von der Dauer der Einwirkung dieser höheren Temperatur hängt es ab, ob das ganze ursprünglich gebildete Kaliumthiosulfat diese Umsetzung erfährt. Da aber auch das gebildete fünffach Schwefelkalium bei der höheren Temperatur in Schwefel und dreifach Schwefelkalium zerfällt, so wird ersichtlich, dass das Präparat keine constante, sondern eine variable Zusammensetzung besitzen muss und dass es der Forderung, auch in Weingeist leicht löslich zu sein, nicht genügen kann.

Verhalten. Die reine Schwefelleber bildet eine rothbraune, bei Gegenwart von Schwefeleisen eine gelbgrüne Masse, die auf den frischen Bruchflächen eine leberbraune Farbe zeigt, nach Schwefelwasserstoff riecht, aus der Luft Feuchtigkeit, Sauerstoff und Kohlensäure anzieht und in Folge der eingetretenen Zersetzung, bei der auch Schwefel ausgeschieden wird, eine mehr blassgelbe Färbung zeigt und wenn nicht zerfliesst, mindestens erweicht. Säuren entbinden aus derselben Schwefelwasserstoff unter Fällung von Schwefel. In 2 Theilen destillirten Wassers muss sich die Schwefelleber zu einer orangegelben, alkalischen Flüssigkeit lösen. Wird eine wässerige Lösung (1 : 3) mit dem gleichen Volum concentrirten Alkohols versetzt, so soll, wenn bei der Darstellung die Temperatur nicht zu hoch (600^0) war, sich keine Trübung (Kaliumsulfat) bemerkbar machen. Bei erheblichen Mengen von Carbonat, Chlorid und Sulfat entsteht schon beim ersten Zusatz von Alkohol eine Ausscheidung von Salzen.

Reibt man die Schwefelleber mit sehr fein gepulvertem Bleioxyd und Wasser zusammen, so bindet das Blei den Schwefel des Kaliumsulfids, das unterschwefligsaure und schwefelsaure Kalium bleiben aber unverändert in der Lösung und lassen sich daher im Filtrate nachweisen. Ueber die gute Beschaffenheit des Präparates gibt indess nicht dessen Schwefelgehalt, sondern die Menge von Schwefelwasserstoff Aufschluss, welche dasselbe auf Zusatz von verdünnten Säuren entwickelt, wobei noch in Rücksicht zu nehmen ist, dass ein Theil des Schwefelwasserstoffs in Folge der gleichzeitigen Zersetzung der unterschwefligen Säure, die in Schwefel und schweflige

Säure zerfällt, unwirksam gemacht wird, indem $2 H_2S + SO_2$ in Wasser und Schwefel umgewandelt werden; es entstehen $2 H_2O + 3 S$.

Ein Arsengehalt in der Schwefelleber ist in dem Schwefel zu suchen, welcher beim Zersetzen der Schwefelleberlösung durch Säuren ausgeschieden wird (vergl. pag. 395). Nicht unerhebliche Mengen Schwefeleisen enthält die mit Pottasche hergestellte Schwefelleber, die nebst dem in der Pottasche vorkommenden Eisen auch beim Schmelzen im eisernen Gefässe dieses Metall aufnimmt.

Lithium carbonicum. Kohlensaures Lithium. CO_3Li_2. Moleculargewicht 74. Lithiumcarbonat.

Gewinnung.

Die lithiumhältigen Mineralien, welche wegen ihres grösseren Lithiumgehaltes vorzüglich zur Lithiumgewinnung benützt werden, sind das vorwiegend aus Phosphaten bestehende Triphyllin, welches 5—8 Procent Lithium enthält; der Lepidolith, ein namentlich in Böhmen und Mähren in grossen Massen vorkommendes Silicat mit 2 bis über 5 Procent Lithium; das Spodumen (7 Procent); der Petalith etc. Spuren von Lithium finden sich in vielen Mineralwässern, in Salzsoolen, in den Borsäurefumarolen, in mancher Ackererde, von der es in die Pflanzen übergeht. Die Methoden zur Darstellung des Lithiums sind zahlreich; sie laufen darauf hinaus, die Mineralien mit Schwefelsäure oder Salzsäure aufzuschliessen und nach Entfernung der Phosphorsäure oder Kieselerde und der anderen in denselben vorkommenden Basen, Thonerde, Eisen, Magnesia, Kalk etc., aus der nur noch alkalihältigen Flüssigkeit mittelst kohlensaurem Natrium oder Ammonium das Lithium als Carbonat zu fällen, das schliesslich rein dargestellt wird.

Da bei der Fällung von Auflösungen der Lithiumsalze durch Alkalicarbonate der Niederschlag hartnäckig das Fällungsmittel zurückhält, so wird bei Darstellung des reinen Lithiumcarbonats die Fällung mit kohlensaurem Ammonium, dem Ammoniak zugesetzt ist, vorgenommen. Die ammoniakale Flüssigkeit wird eingedampft, so lange sich der Niederschlag vermehrt, und dieser mit Ammoniakwasser, zuletzt mit Alkohol ausgewaschen.

Eigenschaften.

Das Lithiumcarbonat ist ein luftbeständiges, amorphes oder undeutlich krystallinisches Pulver von alkalischer Reaction und auch solchem Geschmack. Es löst sich in 80 Theilen Wasser bei 15^0, in siedendem Wasser ist es weniger löslich, es scheiden sich jedoch aus den in der Siedehitze gesättigten Lösungen nach langem Stehen mikroskopische Prismen oder Tafeln ab. Durch Zusatz von Alkohol wird Lithiumcarbonat aus wässeriger Lösung abgeschieden. In kohlensäurehältigem Wasser löst es sich reichlicher, als in Wasser, das kohlensäurefrei ist. Beim Kochen in Wasser verliert es etwas Kohlensäure unter Bildung von Lithiumhydroxyd. Das Lithiumcarbonat lässt sich in einer Glasröhre schmelzen, beim Erkalten erhält man eine krystallinische, viel Lithiumoxyd hältige Masse. Das Lithiumcarbonat greift beim Schmelzen Silbertiegel stark an; selbst Platin wird bei länger anhaltender Schmelzhitze davon angegriffen.

Verhalten der Salze und Erkennungsmittel.

Die Lithiumsalze sind zumeist in Wasser, viele auch in Alkohol, das Nitrat, Chlorid und das Sulfat (die beiden erstgenannten auch in einem Gemisch aus wasserfreiem Alkohol und Aether) löslich. Das Lithiumchlorid erleidet beim Schmelzen eine theilweise Zersetzung. Das normale Lithiumphosphat ist die in Wasser schwerst lösliche Lithiumverbindung. Setzt man nicht zu verdünnten Lösungen eines Lithiumsalzes phosphorsaures Natrium zu, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag, beim Kochen aber fällt ein sich rasch absetzender, weisser, krystallinischer Niederschlag heraus, der normales Lithiumphosphat ist, $Li_3PO_4 + aq$. Der Niederschlag löst sich in Salzsäure. Ammoniak, in der Kälte im Ueberschusse zugesetzt, bewirkt erst eine Fällung, wenn die Mischung gekocht wird (Unterschied von alkalischen Erden).

Weinsäure und Platinchlorid bewirken keine Fällung. Lithiumsalze ertheilen der Weingeist- und der Gasflamme eine carmoisinrothe Färbung, Natrium- nicht Kaliumsalze decken die Färbung, sie wird aber beim Durchgang durch dünne Schichten einer Indigolösung wieder sichtbar. Durch grüne Flüssigkeiten — Kupferchlorid- und Nickelchlorürlösung — besehen, erscheint die Flammenfärbung nur gelblich oder blasslila, während die rothe Strontiumflamme durch sie nicht ausgelöscht wird.

Prüfung. Bei Prüfung des Lithiumcarbonats ist insbesondere auf die Beimengung von Kalium und Natrium, sowie von Magnesiumcarbonat zu achten. Wird eine Probe des Präparates in Salzsäure gelöst und diese Lösung im Wasserbade zur völligen Trockene verdampft, so löst sich der Rückstand in Alkoholäther vollständig auf, wenn das Präparat frei von fremden Beimengungen ist.

Die salpetersaure Lösung (vergl. Bd. III, pag. 128) darf nach Forderung der Pharmacopoe von Chlor-, Schwefelsäure von Calciumverbindungen und von durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen nicht solche Mengen enthalten, die mit ihren betreffenden Reagentien noch eine Trübung zu erzeugen vermögen. Auf Magnesiumcarbonat, welches in unreineren Sorten oft bis zu mehreren Procenten vorkommt, ist derart zu prüfen, dass man zunächst sich überzeugt, ob eine Probe des Präparates sich in kaltem Wasser vollständig löst. Ist dies nicht der Fall, so stellt man sich eine salpetersaure oder salzsaure Lösung her, versetzt dieselbe mit phosphorsaurem Natrium, dann mit Ammoniak bis zum geringen Ueberschuss und beobachtet, ob sich in der Kälte, wenn nicht sogleich, so doch nach einiger Zeit ein Niederschlag abscheidet. Ein magnesiumfreies Lithiumcarbonat wird unter diesen Reactionsverhältnissen in der Kälte nicht getrübt.

Magnesiumverbindungen.

Magnesium carbonicum. Kohlensaures Magnesium. Magnesium carbonicum hydroxydatum. Magnesia alba. Magnesiumcarbonat.

Die Magnesia alba der Apotheken, besteht aus neutralem Carbonat, Magnesiumhydroxyd und Wasser.

Die relativen Mengen dieser Bestandtheile schwanken für 100 Gewichtstheile des Präparates zwischen 40—43 MgO, 35—37 CO_2 und 20—25 H_2O. Die Zusammensetzung wird beeinflusst von der Temperatur, bei welcher die Darstellung und Trocknung des Präparates vor sich geht. Meist entspricht die Zusammensetzung der Handelswaare der Formel $4\,MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 5\,H_2O$ oder $6\,H_2O$.

Darstellung. Zur Darstellung des kohlensauren Magnesiums werden neben den bei der Sodawassererzeugung abfallenden Lösungen des Magnesits, die magnesiumhältigen Abraumsalze und insbesondere der in ganzen Gebirgsstöcken abgelagerte Dolomit, welcher aus Calcium- und Magnesiumcarbonat besteht, verwendet, indem man denselben nach schwachem Glühen und Abschrecken mit Wasser fein pulvert, dann mit Wasser angerührt unter dem Drucke von 5 Atmosphären mit Kohlensäure behandelt. Hiedurch wird vorerst das Magnesiumcarbonat gelöst, die Lösung des Calciumcarbonats erfolgt nur dann, wenn die des Magnesiumcarbonats entfernt ist. Die klar abgezogene Lösung wird zum Sieden erhitzt, wobei basisches Magnesiumcarbonat niederfällt, das man in Holzkästen, die mit Leinwandböden versehen sind, sammelt. Hat sich die Masse nach Abfliessen des Wassers zusammengebacken, so werden die Blöcke durch Umstürzen der Kästen herausgenommen, zuerst an der Luft, dann im Trockenofen bei etwa 60° ausgetrocknet.

Mischt man unter Umrühren die auf 60—80° erwärmten Lösungen gleicher Gewichtstheile Bittersalz und Soda zusammen, so scheidet sich gleichfalls Magnesia alba aus, die in derselben Weise nach dem Auswaschen mit heissem Wasser in Formen gebracht und getrocknet wird. Bei dieser Darstellung ist es unerlässlich, die Bitter-

salzlösung etwas im Ueberschusse zu lassen, weil anderenfalls das Präparat natronhältig wird.

Mischt man kalte, wässerige Lösungen von Magnesiumsalz mit kohlensaurem Alkali, so fällt auch ein Theil des Magnesiums als basisch kohlensaure Verbindung nieder, aber es entwickelt sich keine Kohlensäure, weil 1 Theil des Magnesiums als Bicarbonat gelöst bleibt.

Leitet man in Wasser, in dem Magnesiumhydroxyd aufgeschlämmt ist, Kohlensäure, so erhält man bei langsamem Verdunsten der Lösung Krystalle von normalem Magnesiumcarbonat, die jedoch leicht, besonders in der Wärme, Kohlensäure verlieren und in basisches Salz übergehen.

Das kohlensaure Magnesium des Handels kommt meist in viereckigen, lockeren, weissen, leicht zerreiblichen Stücken vor, die schwach alkalisch reagiren, in kaltem Wasser wenig, noch schwieriger in heissem Wasser sich lösen, in Wasser angerührt und mit Kohlensäure behandelt, eine Lösung geben, die $Mg\,H_2\,(CO_3)_2$ enthält, und beim Stehen an der Luft normales Salz, $Mg\,CO_3$, mit einem, je nach der Temperatur wechselnden Wassergehalt ausscheiden. Bei langem Kochen im Wasser verliert das Präparat Kohlensäure. Im trockenen Raume bis 100^0 verliert es nur wenig an Gewicht. Bei gelindem Glühen entweicht Kohlensäure und Wasser, es bleibt Magnesiumoxyd zurück. Eigenschaften.

Von Salmiak wird die Magnesia alba unter Bildung eines Doppelsalzes und Chlormagnesium gelöst; desgleichen von Lösungen saurer kohlensaurer Alkalien. Auch Boraxlösungen nehmen die Magnesia alba auf, die kaltbereitete Lösung trübt sich beim Erwärmen.

Bei Prüfung des Präparates auf seine Reinheit ist vor Allem auf eine Beimengung von Alkalicarbonaten Rücksicht zu nehmen. Wird eine Probe mit destillirtem Wasser anhaltend gekocht, so soll die abfiltrirte und im Wasserbade verdunstete Flüssigkeit einen nur sehr geringen Rückstand lassen, der, mit Salzsäure befeuchtet, in die Flamme gebracht, keine stärkere Natriumfärbung erzeugen darf. Wird etwa 1 Gramm des Präparates im Platintiegel geglüht und dann mit kaltem Wasser ausgezogen, so soll die erhaltene wässerige Lösung auf Zusatz von Oxalsäure keine oder eine erst nach einiger Zeit sich einstellende Trübung erzeugen. Die mittelst Essigsäure hergestellte Lösung des Präparates soll durch Schwefelwasserstoff, auch nach Zusatz von Ammoniak, keine Veränderung erleiden, und auch nicht nach Zusatz von salpetersaurem Baryum oder von salpetersaurem Silber, sofort eine in Salpetersäure nicht verschwindende Trübung erfahren. (Vergl. Bd. III, pag. 130.) Eine collective Reinheitsprobe besteht in der Ermittlung des Gehaltes an Magnesiumoxyd durch die Glühprobe. Das hiebei zurückbleibende Oxyd soll nicht weniger als 39 Procente betragen, und auch nach dem Auskochen des Glührückstandes mit Wasser soll letzteres eine nur unerhebliche Gewichtsverminderung veranlassen, die entweder durch abermaliges Wägen des neuerdings geglühten Oxyds, oder nach dem bei Verdampfung des Wassers bleibenden Abdampfrückstande zu ermitteln ist. Reinheitsprobe.

Magnesium citricum. Citronsaures Magnesium. $2\,[C_3\,H_4(OH)(COO)_3]\,Mg_3 + 14\,H_2\,O$.

Moleculargewicht 702.

Magnesia citrica. Magnesiumcitrat.

Die Mengenverhältnisse, welche die österreichische Pharmacopoe zur Darstellung dieses Präparates vorschreibt, entsprechen nahe den stöchiometrischen Verhältnissen. 2 Molecüle Citronsäure ($2 \times 210 = 420$) fordern zur Bildung des normalen Magnesiumcitrates 3 Molecüle Magnesiumoxyd ($3 \times 40 = 120$) oder die dieser Menge entsprechenden Gewichtstheile Magnesiumcarbonat (bei einem Gehalte von 39 Procent Mg O = 307·6 Gewichtstheile), sonach erfordern 50 Gramme Citronsäure 36·6 Magnesiumcarbonat ($420 : 307{\cdot}6 = 50 : x = 36{\cdot}6$). Der geringe Abgang (von 1·6 Grammen) rechtfertigt sich damit, dass die Lösung des Magnesiumcitrats schwachsaure Reaction besitzen muss, damit die Krystallisation eintritt. Sollte wegen Bereitung.

eines grösseren Magnesiumgehaltes im zur Bereitung verwendeten Carbonat die Lösung keine saure Reaction zeigen, so müsste diese, wie auch einige Pharmacopoeen vorschreiben, durch zugesetzte Citronensäure hergestellt werden. Die heiss filtrirte Lösung erstarrt nach kürzerer oder längerer Zeit zu einem Krystallbrei, den man auf einem Seihetuch abtropfen lässt, dann auspresst und bei gewöhnlicher Temperatur trocknet.

Eigenschaften. Das getrocknete Citrat stellt ein lockeres, weisses, krystallinisches Pulver oder feste krystallinische Krusten dar, in beiden Formen löst sich dasselbe in kaltem Wasser nur langsam, schneller in etwa 4 Theilen heissen Wassers, besonders wenn es durch einen geringen Gehalt an Citronsäure eine saure Reaction besitzt, wo dann es auch einen angenehm säuerlichen Geschmack erhält. Versetzt man die concentrirte wässerige Lösung mit Alkohol, so scheidet sich das Citrat anfänglich als schmierige Masse ab, welche nach einigen Tagen körnig krystallinisch erstarrt, ohne dadurch in der Zusammensetzung oder an den Eigenschaften eine Aenderung zu erfahren.

Werden concentrirte Lösungen des Magnesiumcitrates eingedampft, so entstehen wasserärmere, wenig lösliche, basische Salze; diese Bildung lässt sich verhindern, wenn man das Magnesiumcitrat mit Citraten der Alkalimetalle zusammenbringt, wodurch leicht lösliche, krystallisirbare Doppelverbindungen entstehen.

Ein leicht lösliches, amorphes Magnesiumcitrat wird durch Zerreiben von 10 Theilen Citronsäure und 2·8 Theilen Magnesiumoxyd erhalten, wenn das Gemisch auf etwa 100—105° im Porzellangefässe erhitzt wird, wobei eine gleichmässige, weiche, in Wasser leicht lösliche Masse entsteht.

Das Präparat soll in concentrirter Schwefelsäure auf etwa 80—90° erwärmt sich lösen, ohne dass Braunfärbung (von Weinsäure bedingt) eintritt; die wässerige Lösung darf auf Zusatz von Kalilauge kein Ammoniak entwickeln, durch Baryumnitratlösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nicht getrübt werden — Schwefelsäure — und in essigsaurer Lösung durch Oxalsäurelösung keine Fällung erzeugen.

Die Bereitungsvorschrift der Pharmacopoe (vergl. Bd. III, pag. 131) für das Magnesium citricum effervescens bestimmt Mengenverhältnisse von Citron- und Weinsäure zu Magnesiumcarbonat und Natriumbicarbonat, durch welche die Bildung von normalen Salzen erreicht wird und ein geringer Säureüberschuss bleibt.

Magnesium oxydatum. Magnesiumoxyd. MgO. Moleculargewicht 40. Magnesia usta. Gebrannte Magnesia. Bittererde.

Darstellung. Das Magnesiumoxyd wird durch Glühen des kohlensauren, salpetersauren, schwefelsauren Magnesiums oder anderer Magnesiasalze, die in der Hitze zersetzbar sind, erhalten. Für die arzneiliche Anwendung eignet sich insbesondere als Gegenmittel bei Arsenvergiftungen nur das aus dem kohlensauren Magnesium dargestellte Präparat. Je nach der Darstellungsweise, namentlich je nach der Dauer und Stärke des Glühens zeigt die Magnesia wechselnde Eigenschaften in Bezug auf Härte und Dichte, auf das Verhalten zu Wasser und Säuren und auch auf die Eigenschaften der daraus hervorgehenden Hydrate.

Die Magnesia alba beginnt schon bei 300° Kohlensäure abzugeben und wird noch unter der Rothgluth vollkommen zersetzt. Das erhaltene Präparat stellt ein weisses, sehr weiches, volumninöses Pulver dar, das geruch- und geschmacklos ist. Bei stärkerem Glühen wird eine dichtere, krystallinische Magnesia erhalten, desgleichen aus dem normalen kohlensauren, sowie aus dem salpetersauren Salze.

Die durch gelindes Glühen dargestellte Magnesia zieht aus der Luft Kohlensäure an, verbindet sich leicht mit Wasser und löst sich sehr rasch, selbst in den verdünnten Säuren. Stark geglühte Magnesia verbindet sich nicht mehr mit Wasser. Durch Rothglühen, aus Chlormagnesium oder salpetersaurem Magnesium bereitete Magnesia ist hydraulisch, der mit wenig Wasser bereitete Teig gesteht, wenn er in Wasser gelegt wird, zur festen Masse, die Marmor ritzt und an der Luft nur wenig Kohlensäure anzieht.

In Wasser löst sich das Magnesiumoxyd nur sehr wenig zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf. Die Gegenwart von Salzen, insbesondere von Ammoniumsalzen, fördert die Löslichkeit. In Berührung mit Wasser quillt das Magnesiumoxyd zu einer weichen Gallerte an, indem sich Hydroxyd, $Mg(OH)_2$, bildet, das bei 100° noch kein Wasser abgibt. Durch Fällen von Magnesiasalzen mit Alkalihydraten wird gleichfalls Magnesiumhydroxyd ausgeschieden, aber schwierig alkalifrei erhalten. Verhalten.

Das Magnesiumhydroxyd ist nach der Pharmacopoe als Antidotum arsenici albi ex tempore zu bereiten, indem 75 Gramme Magnesiumoxyd mit 500 Grammen warmen Wassers durch Schütteln zu mischen sind. In Rücksicht dieser Verwendung ist auf die tadelloseste Beschaffenheit des Magnesium oxydatum die grösste Sorgfalt zu verwenden. Magnesiumhydroxyd als Antidot.

Bei je niederer Temperatur (300° und etwas darüber) dieses dargestellt wurde, desto rascher wird das Magnesiumoxyd in Hydrat verwandelt, und nur dieses bindet auch rasch die arsenige oder Arsensäure und führt diese beiden Gifte in dem Organismus in minder schädliche Verbindungen über. Ein kohlensäurehältiges Präparat ist in dem Grade unverlässlicher als es mehr davon enthält. Die Pharmacopoe schreibt deshalb auch vor, dass das Präparat mit wenig heissem Wasser angerührt und mit Chlorwasserstoffsäure gemischt, ohne Gasentwicklung gelöst werden soll. Tritt gar Aufbrausen ein, so hält das Präparat mehr als 0·5 Procent Kohlensäure. Es wäre zu wünschen, dass die Pharmacopoe für die Prüfung dieses Präparates gemessenere Weisungen gegeben hätte. Die deutsche Pharmacopoe verlangt mindestens, dass 0·2 Gramme der Magnesia usta in 5 Cubikcentimeter Wasser bis zum Kochen erwärmt und dann in 5 Cubikcentimeter verdünnte Salzsäure eingetragen eine Lösung geben sollen, in der nur sehr wenige Gasblasen auftreten. Auch ist zu erinnern, dass ein häufiges, wiederholtes Erhitzen des Präparates behufs Austreibung von Kohlensäure der raschen Hydratisirung Abbruch schafft. Man beruhige sich nicht damit, dass die grosse Dosis, welche bei Anwendung des Präparates als Gegenmittel vorgeschrieben ist, dessen mangelhafte Beschaffenheit ausgleichen werde.

Die Reinheit des Magnesiumoxyds hängt von der Beschaffenheit der zur Darstellung benützten kohlensauren Magnesia ab und ist daher in gleicher Weise zu ermitteln. Ausserdem liegt auch noch die Verpflichtung ob, zeitweilig sich durch eine besondere Probe zu überzeugen, ob das Präparat kohlensäurehältig während der Aufbewahrung geworden sei.

Die Magnesia bildet mit Säuren neutrale Salze, die löslichen schmecken bitter und werden in der Glühhitze zersetzt, wenn ihre Säure flüchtig oder zersetzbar ist. Aus den wässerigen Lösungen fällen Kalium-, Natrium-, Baryum-, auch Calciumhydroxyd voluminöses Magnesiumhydroxyd, das sich in Ammoniaksalzen, sowie in Säuren löst, auch Alkalisalze fördern, wenn nicht überschüssiges Alkali vorhanden ist, die Lösung. Bei grösserer Verdünnung scheidet sich indess auch in diesen Fällen das Magnesiumhydroxyd wieder ab. Ammoniak fällt aus neutralen Magnesiumlösungen, besonders nach längerem Stehen, einen grösseren Theil des Magnesiumhydroxyds, ein Theil bleibt jedoch mit dem gebildeten Ammoniumsalze als Doppelverbindung in Lösung; freie Säuren oder salmiakhältige Magnesiumlösungen werden daher durch Ammoniak nicht gefällt; entstandene Fällungen lösen sich nach Zusatz von Salmiak auf. Schwefelammonium wirkt auf Magnesialösungen nicht fällend, Schwefelkalium scheidet aus verdünnteren Lösungen Magnesiumhydroxyd aus. Die Sulfhydrate bewirken Fällungen erst in der Siedhitze, kohlensaure Alkalien fällen in der Siedhitze Magnesia alba. Kohlensaures Ammonium scheidet aus Magnesiumsalzen in einigen Stunden umso rascher und vollständiger, je concentrirter die Lösung und in je grösserem Ueberschusse sie angewendet wird, kohlensaures Magnesium-Ammonium, in der Siedhitze aber Magnesia alba aus. Oxalsäure und Oxalate erzeugen in Magnesiumlösungen, wenn diese verdünnt sind und weder freie Säure noch Ammoniaksalze enthalten, bei Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, wenn die Menge von Oxal- Magnesiasalze und Reactionen.

säure oder von oxalsaurem Alkali nicht zu gross ist. Oxalsaures Ammonium bewirkt gleichfalls eine Fällung, jedoch nur dann, wenn Salmiak und Ammoniak nicht zugegen sind. Sind nur Alkalisalze neben Magnesium vorhanden, so kann indess eine quantitative Trennung des letzteren von den ersteren durch Ammoniumoxalat bewirkt werden, wenn man die verdünnte (1 : 50) Lösung mit Ammoniumoxalat im Ueberschusse versetzt, zum Kochen erhitzt und mindestens das gleiche Volum Eisessig, so lange noch eine Fällung entsteht, hinzufügt. Die etwas erkaltete Flüssigkeit wird mit einem Drittheil Alkohol vermischt, dann lässt man sie 6 Stunden bedeckt in der Wärme stehen, filtrirt ab, wäscht das Magnesiumoxalat, das schön krystallinisch ist, mit einer Mischung aus gleichen Volumen Eisessig, Alkohol und Wasser aus.

Versetzt man Magnesialösungen mit einem Gemisch aus Salmiak und Ammoniak und dann mit orthophosphorsaurem Natrium oder Ammonium, so wird Ammoniummagnesiumphosphat gefällt, das gleichfalls der quantitativen Bestimmung zugeführt werden kann. Aehnlich verhält sich Arsensäure (vergl. pag. 274).

Magnesium sulfuricum. Schwefelsaures Magnesium. $MgSO_4 + 7H_2O$.

Moleculargewicht 246.

Sal amarum. Bittersalz. Magnesiumsulfat.

Gewinnung. Nebst den bittersalzhältigen Mineralwässern, die 1 Procent und darüber schwefelsaures Magnesium enthalten und daher in früherer Zeit zur Gewinnung von Bittersalz, Epsomer, Püllnaer Salz etc. verwendet wurden, und nebst den Salzlösungen der Mineral- und Sodawasserfabriken, sind gegenwärtig für die Gewinnung des schwefelsauren Magnesiums die ergiebigsten Fundgruben die Steinsalzablagerungen in Stassfurt und Kalusz. Dieses Salz findet sich in den Abraumsalzen mit 1 Molecül Wasser krystallisirt als Kieserit, mit 7 Molecülen Wasser als Reichardtit in fester Gestalt vor. Man lässt diese Mineralien längere Zeit an der Luft liegen, wodurch die sie begleitenden, leichter löslichen Salze in Folge der atmosphärischen Niederschläge entfernt werden, der Kieserit dagegen in Folge von Wasseraufnahme leichter löslich wird. Man laugt das verwitterte oder durch Glühen aufgelockerte Mineral mit Wasser aus und bringt die geklärte Lösung nach genüngender Concentration zum Krystallisiren.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Magnesium bildet bei ruhiger Krystallisation farblose, rhombische Säulen, bei gestörter, dünne, nadelförmige Prismen, verliert bei ungefähr 30° langsam, rasch bei 52° 1 Molecül Wasser; darüber hinaus geht die Verwitterung weiter fort, so dass bei 100° nur mehr 1 Molecül Wasser gebunden bleibt, welches erst bei Temperaturen über 200° vollständig entweicht. Wiewohl die Menge des Krystallwassers 51 Procent enthält, findet bei 100° noch keine Verflüssigung statt.

Das Bittersalz ist in 1·4 Theilen kaltem und in $^2/_3$ Theilen heissem Wasser löslich. Uebrigens bestehen über die Löslichkeitsverhältnisse dieses Salzes verschiedene Angaben. In Alkohol ist das Salz fast unlöslich. Aus einer 70° heissen Lösung krystallisirt ein Salz mit 6 Molecülen Wasser. Eine gesättigte, unter 0° abgekühlte Bittersalzlösung erstarrt zu einer 12 Molecüle Wasser haltenden Krystallmasse.

Als Magnesium sulfuricum siccum s. dilapsum soll nach Vorschrift der Pharmacopoe das Bittersalz hergestellt werden, das durch Erwärmen im Wasserbade und darauf folgendes Erhitzen über 100° etwa 36 Procent seines Krystallwassers verloren hat. Der Rückstand entspricht seiner Zusammensetzung nach dem natürlichen Kieserit, er hält nämlich noch 1 Molecül Krystallwasser zurück.

Prüfung. Bei Prüfung des Salzes auf seine Reinheit (vergl. Bd. III, pag. 132) ist darauf zu sehen, dass die Lösung des Salzes neutral reagire, von metallischen, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium fällbaren Metallen vollkommen frei sei, von Chlorverbindungen nicht mehr enthalte, als durch Silbernitrat eben noch angedeutet wird. Die Prüfung auf einen Kalkgehalt wird von der Pharmacopoe nicht besonders vorgeschrieben. Sie wäre in der mit Salmiak und Ammoniak versetzten

Lösung durch oxalsaures Ammonium im Ueberschusse vorzunehmen. Wenn nicht sogleich, so entsteht alsbald eine weisse Trübung.

Die Prüfung auf einen Gehalt an Alkalisulfaten wird durch Kochen einer Probe mit kohlensaurem Baryum vorgenommen; in der abfiltrirten Flüssigkeit sind die Alkalien als Carbonate enthalten neben Spuren von Magnesiumcarbonat. Wird die siedend heisse Lösung filtrirt, so können nur Spuren von kohlensaurem Magnesium enthalten sein, die beim Verdampfen der Probe einen in wenig Wasser kaum löslichen Rückstand lassen, wogegen bei Anwesenheit von Alkalien ein Rückstand erhalten wird, der sich sehr leicht und rasch in Wasser löst; die Lösung reagirt stark alkalisch. Aus der Menge des Rückstandes lässt sich der Grad der Verunreinigung beurtheilen. Ist er unerheblich, so wäre er nicht zu beanständen. Statt mit kohlensaurem Baryum könnte die Probe auch mit überschüssigem Barytwasser oder mit Kalkmilch vorgenommen werden. Der überschüssige Baryt könnte mit Ammoniumcarbonat aus dem Filtrate entfernt werden. Bei Benützung von alkalifreiem Kalk muss die Mischung von Magnesiumsulfat und Kalkmilch, mit Weingeist versetzt, einige Zeit stehen bleiben, bevor man das Filtrat gewinnt.

Auf einen Arsengehalt zu prüfen, ist Veranlassung gegeben, wenn die Rückstände der Mineral- oder Sodawasserbereitung zur Herstellung von Bittersalz verwendet wurden. Aus den natürlichen Magnesiumsulfaten erhaltenes Bittersalz kann von den dazu benützten Mineralien nicht arsenhältig werden. Die Prüfung hätte mit dem Marsh'schen Apparate vorgenommen zu werden. Ueber die Anwesenheit von Arsen gibt indess auch die aufmerksam durchgeführte Probe mit Schwefelwasserstoff einige Orientirung.

Manganverbindungen.

Von den Manganverbindungen haben nur wenige pharmaceutische Anwendung. Die wichtigeren sind jene, welche zur Entwicklung von Sauerstoff oder von Chlorgas dienen und unter dem allgemeineren Namen Braunstein zusammengefasst werden. Sie sind das Mangansuperoxyd, Manganum hyperoxydatum, dann die als Braunit und Manganit in der Natur vorkommenden Oxyde des Mangans.

Das Mangansuperoxyd MnO_2 findet sich in reineren Formen als Pyrolusit und Polianit, in unreinerem Zustande mit Oxyden gemengt als Braunstein vor. Alle natürlichen Braunsteinsorten enthalten ausserdem noch Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde, Kalk, Baryt, Kohlensäure, Schwefelsäure, oft auch chemisch gebundenes Wasser. Der Braunstein ist von den anderen oxydhältigen Manganerzen leicht durch die Farbe des Striches zu unterscheiden; der Braunstein färbt auf Papier grauschwarz ab und gibt zerrieben ein grauschwarzes, graphitartiges Pulver, wogegen die manganoxydhältigen Erze einen braunen Strich und ein braunes Pulver geben.

Das Mangansuperoxyd wird von Wasser, von Salpetersäure, von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt beim Erwärmen Sauerstoff unter Bildung von Mangansulfaten, $Mn_2(SO_4)_3$, wenn die Temperatur etwa 100^0 ist, $MnSO_4$, wenn dieselbe über 200^0 steigt. Bei Gegenwart oxydabler Körper, Oxalsäure, Eisenoxydul etc., löst sich schon in verdünnter Schwefelsäure das Superoxyd. Salzsäure löst letzteres unter Entwicklung von Chlor.

Die Güte der natürlichen Braunsteinsorten bemisst sich nach der Menge des wirksamen Sauerstoffes, den sie enthalten. Dieser wird entweder als solcher oder nach der Menge Chlor bestimmt, die mit einem genau ermittelten Gewichte Braunstein aus Salzsäure frei gemacht wird. Braunsteinprüfung

Im ersteren Falle wird aus einer Durchschnittsprobe feingepulverten Braunsteines 1 Gramm abgewogen und in einem Viertelliterkölbchen mit einer genau abgewogenen Menge krystallisirter, reiner Oxalsäure, die jedenfalls über das Gewicht des Braunsteines um mindestens 1 Drittheil hinausgehen muss und in 100 Cubikcentimeter Wasser gelöst wird, gebracht. Man fügt hierauf 10 Cubikcenti- *a*) mit Oxalsäure

meter concentrirter Schwefelsäure zu und digerirt die Mischung so lange im Wasserbade, bis der Braunstein, richtiger das sämmtliche darin enthaltene MnO_2, reducirt, also die schwarze Färbung verschwunden und nur mehr ein weisser Rückstand geblieben ist. Man füllt hierauf nach dem Erkalten das markirte Kölbchen genau bis zur Marke mit destillirtem Wasser, lässt die Flüssigkeit nach dem Umschütteln klären und nimmt alsdann mit einer Pipette genau 50 Cubikcentimeter ab, in der man mit der zehntelnormalen Chamäleonlösung die noch vorhandene Oxalsäure bestimmt. Was von der ursprünglich genommenen Oxalsäure fehlt, kommt auf Rechnung des Mangansuperoxydes, durch welches die Oxalsäure zu Wasser und Kohlensäure oxydirt wurde.

Die Berechnung ist aus folgendem Reactionsschema abzuleiten: MnO_2 (87 Gewichtstheile) $+ C_2O_4H_2 + 2H_2O$ (126 Gewichtstheile) geben bei Gegenwart von Schwefelsäure $MnSO_4 + 2CO_2 + 3H_2O$. Somit zeigen 126 oder 63 Gewichtstheile Oxalsäure, 87, beziehungsweise 43·5 Gewichtstheile Braunstein an. Hat man z. B. 1 Gramm Braunstein zur Probe verwendet, wurden derselben, da sie das äussere Ansehen einer vorzüglichen Sorte hatte, 1·5 Gramme krystallisirte Oxalsäure zugesetzt und erforderten 50 Cubikcentimeter der Flüssigkeit nach beendeter Reaction 6·5 Cubikcentimeter zehntelnormaler Chamälenlösung bis zum Eintritte einer mindestens 10 Minuten anhaltenden Rosafärbung, so sind in dieser 50 Cubikcentimeter betragenden Probeflüssigkeit, weil 1 Cubikcentimeter zehntelnormaler Chamäleonlösung 0·0063 Gramme Oxalsäure anzeigt, $6·5 \times 0·0063 = 0·04095$, somit in der gesammten 250 Cubikcentimeter betragenden Reactionsflüssigkeit noch $0·04095 \times 5 = 0·20485$ Gramme Oxalsäure unoxydirt geblieben. Da 1·500 Gramme Oxalsäure verwendet wurden, so bleiben 1·29518 Gramme Oxalsäure, welche durch das vorhandene MnO_2 oxydirt wurden, es ergibt sich also für 1 Gramm der Probe der Gehalt an MnO_2 nach der Proportion $126 : 87 = 1·29518 : x = \frac{1·29518 \times 87}{126} = 89·5$ Procent.

b) mittelst Chlor. An der entwickelten Chlormenge prüft man den Werth des Braunsteines derart, dass eine genau gewogene Menge desselben in einem Gasentwicklungskölbchen mit chlorfreier Salzsäure übergossen, die Mischung bis zur vollständigen Lösung des MnO_2 erwärmt und das entwickelte Chlor in eine Absorptionsvorlage, in welcher Jodkaliumlösung sich befindet, geleitet wird. Aus dem frei gewordenen Jod lässt sich durch die massanalytische Bestimmung mittelst unterschwefligsaurem Natrium die Menge Chlor, beziehungsweise die derselben äquivalente Menge MnO_2 ermittelten. Der Berechnung liegt das Reactionsschema zu Grunde: $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + 2Cl$, beziehungsweise 2J. 254 Gewichtstheile Jod entsprechen demnach 87 Gewichtstheilen MnO_2, ebenso zeigen 496 Gewichtstheile unterschwefligsaures Natrium 254 Gewichtstheile Jod, somit auch 87 Gewichtstheile MnO_2 an.

Mangansalze. Von den wenigen Mangansalzen, die in Pharmacopoeen Aufnahme gefunden haben, ist zu nennen: das schwefelsaure Mangan, Manganum sulfuricum, $MnSO_4 + 4H_2O$. Aus dem als Nebenproduct bei Verarbeitung des Braunsteins erhaltenen unreinen, schwefelsauren Mangan stellt man sich eisenfreies am einfachsten derart dar, dass man aus einem Theile der Lösung mittelst kohlensauren Natriums Mangancarbonat fällt und dieses, vollkommen gewaschen, der übrigen Mangansulfatlösung zusetzt, so lange sich solches noch löst. Gibt eine abfiltrirte Probe, mit Blutlaugensalzlösung geprüft, keine blaue Fällung, so kocht man die Lösung auf, filtrirt und verdunstet zur Krystallisation.

Das Mangansulfat bildet blassröthliche, je nach der Temperatur mit verschiedenem Wassergehalt anschiessende, bei 30° fast farblose Krystalle. Das mit 4 Molecülen Wasser bildet sich bei Temperaturen zwischen 20° bis 30°; es löst sich in weniger als 1 Theil Wasser bei 15° und reagirt neutral auf Lackmus. Das schwefelsaure Mangan unterscheidet sich sehr wesentlich vom Ferrosulfat dadurch, dass es luftbeständig ist und nicht in Oxydsalz übergeht.

Das Manganchlorür, $MnCl_2 + 4H_2O$, wird gleichfalls als Nebenproduct in reichlicher Menge bei der Verarbeitung des Braunsteines erhalten, ist mit Eisenchlorid stark verunreinigt und wird in gleicher Weise, wie bei der Mangansulfatbereitung, davon befreit. Durch Vermittlung der Salzsäure kommen indess grössere Mengen alkalischer Erden gleichfalls in das Präparat, das daher nur rein aus dem kohlensauren Mangan erhalten werden kann. Um von alkalischen Erden freies Mangancarbonat zu erhalten, fällt man aus der rohen Manganchlorürlösung mittelst Soda, von der jedoch nicht so viel zugesetzt werden darf, dass alles Mangan ausgeschieden wird, um dadurch die Ausfällung der Erdalkalien zu vermeiden.

Das Manganchlorür ist ein rosenrothes, bei Gegenwart von Manganoxyd schmutzigrothes, leicht schmelzbares, an der Luft zerfliessliches Salz; es ist in Alkohol schwerer als in Wasser löslich und kann aus siedendem Alkohol krystallisirt erhalten werden.

Natriumverbindungen.

Natrium aceticum. Essigsaures Natrium. $H_3CCOONa + 3H_2O$. Moleculargewicht 136. Natriumacetat.

Dieses Präparat ist in die Pharmacopoe nicht mehr aufgenommen, dagegen in der ungarischen, deutschen, sowie in vielen anderen Pharmacopoeen enthalten.

Das Natriumacetat bildet neben dem Calciumacetat den Ausgangspunkt für die Gewinnung des reineren Holzessigs und der Essigsäure. Das rohe Salz wird erst vorsichtig bis etwa 300° erhitzt und durch Umkrystallisiren rein dargestellt. Im Kleinen bereitet man dasselbe entsprechend dem Kaliumacetat durch Neutralisation von kohlensaurem Natrium mit erwärmter Essigsäure.

Das Salz krystallisirt mit 3 Molecülen Krystallwasser in monoclinen Säulen, die in trockener, warmer Luft verwittern, bei etwa 75° schmelzen und bei 123° unter Verlust ihres Krystallwassers in ein trockenes Pulver verwandelt werden, das bei 300° schmilzt und bei wenig darüber gesteigerter Temperatur unter Bildung von Natriumcarbonat, Aceton, Methan etc. zersetzt wird.

Bei 15° löst sich das Natriumacetat unter Temperaturerniedrigung in 1·4 Theilen Wasser zu einer farblosen, gegen Lackmus, aber nicht gegen Phenolphtalëin schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Bei 100° genügen 0·5 Theile Wasser zur Lösung. Im Alkohol löst sich das Salz gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur im Verhältnisse von 1 : 25, in der Siedetemperatur etwa von 1 : 2. Das Natriumacetat bildet leicht übersättigte Lösungen. In concentrirter Essigsäure entstehen sogenannte saure Acetate, Verbindungen des normalen Salzes mit 1 und mit 2 Molecülen Essigsäurehydrat.

Bei Ermittlung der Reinheit des Natriumacetats ist die wässerige Lösung (1:20) mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium auf Metalle, mit Ammoniumoxalat auf Kalk und mit Baryum, sowie mit Silbernitrat auf Sulfate, beziehungsweise Chloride zu prüfen. Als Identitätsreaction kann der Geruch nach Aceton dienen, das beim Glühen einer trockenen Probe im Glasröhrchen sich entwickelt. Empyreumatische Stoffe geben sich beim Erwärmen einer Probe mit concentrirter Schwefelsäure an der eintretenden braunen Färbung zu erkennen.

Natrium benzoicum. Natriumbenzoat. Benzoësaures Natrium. $C_6H_5COONa + H_2O$.

Dieses modernere Arzneimittel wird erhalten, indem man in eine annähernd zum Sieden erhitzte Lösung von 10 Theilen kohlensaurem Natrium und 30 Theilen Wasser allmälig so viel Benzoësäure einträgt, dass die Flüssigkeit neutral oder schwach sauer reagirt. Will man wasserfreies Salz haben — dies verlangt die Pharm. germanica —

so wird die Lösung unter beständigem Umrühren im Wasserbade zur Trockene eingedampft. Um ausgebildetere, wasserhältige Krystalle zu erhalten, wird die filtrirte Lösung auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft und dann über concentrirter Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die erhaltenen Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Das wasserfreie Präparat ist ein weisses, amorphes Pulver; das wasserhältige krystallisirt in Warzen, die aus mikroskopischen Nadeln gebildet sind. Es löst sich leicht in Wasser, schwerer (1 : 13) in Alkohol. Säuren scheiden Benzoësäure aus. Bei der Prüfung auf Chloride mit Silbernitrat muss eine alkoholische Lösung verwendet werden.

Natrium boracicum. Borsaures Natrium. $Na_2Bo_4O_7 + 10$ aq. Moleculargewicht 382. **Natrium biboracicum. Borax. Natriumborat.**

Der natürliche Borax findet sich als Mineral unter dem Namen Tinkal sehr reichlich in vielen Salzlagerstätten und weit verbreitet im tibetanischen Gebiete, in China, Indien, Ceylon, in algierischen Seen, in Californien und Südamerika neben Boronatroncalcit, einem wechselnden, krystallwasserreichen Gemenge von Borax und Calciumborat. Diese Mineralien bilden einerseits, in noch grösserer Menge die toscanische Borsäure, das Rohmateriale zur Gewinnung des Borax. Für den pharmaceutischen Gebrauch wird derselbe durch Umkrystallisiren gereinigt.

Eigenschaften. Der Borax bildet grosse, monocline Säulen, die 10 Molecüle Krystallwasser enthalten (prismatischer Borax) und an der Luft nur wenig verwittern; sie lösen sich in etwa 17 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur in $^1/_2$ Theil bei 100°. Aus über 60° warmen Lösungen krystallisirt octaëdrischer Borax, welcher nur 5 Molecüle Wasser enthält. An feuchter Luft verwandeln sich die octaëdrischen Krystalle wieder in das prismatische Salz. Durch Erhitzen verlieren beide ihr Krystallwasser und bilden eine poröse, weisse Masse, gebrannten Borax, die in der starken Rothgluth schmilzt und zu einem farblosen Glase erstarrt, Boraxglas. Der Borax reagirt alkalisch, Mineralsäuren zersetzen ihn unter Ausscheidung von Borsäure. Eine kalt gesättigte Boraxlösung absorbirt reichlich Kohlensäure, auch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Bicarbonat, beziehungsweise Schwefelnatrium. Arsenigsäureanhydrid, sowie Salicylsäure entziehen demselben Natrium. Sogar starke Verdünnung mit Wasser, noch mehr Zusatz von Alkohol veranlasst Ausscheidung von Borsäure und Bildung alkalireicherer Verbindungen. Gibt man zu einer gesättigten, wässerigen Boraxlösung etwas Lackmustinctur und dann so viel Borsäure oder Essigsäure, dass sich der Lackmusfarbstoff eben röthet, so tritt auf Zusatz von viel Wasser oder von Weingeist wieder die blaue Färbung ein.

Prüfung. Die Prüfung des Borax (vergl. Bd. III, pag. 137) ist in der wässerigen Lösung desselben (1 : 30) mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Baryum und Silbernitrat anstandslos durchführbar. Die Prüfung auf alkalische Erden, die im Borax am ehesten in beachtenswerther Menge vorkommen, dürfte mit kohlensaurem Natrium und Erwärmen bestimmter, als mit kohlensaurem Ammonium nachzuweisen sein. Die Anwesenheit von organischen Substanzen macht sich beim Umkrystallisiren an der dunkleren Färbung der Mutterlauge bemerklich und wäre beim Erwärmen der mit Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit an der grünen Färbung zu erkennen, welche auf Zusatz von einigen Tropfen bichromsauren Kaliums eintritt oder an der Entfärbung, welche das Kaliumpermanganat erfährt.

Natrium bromatum. Bromnatrium. $NaBr + 2\,H_2O$. Moleculargewicht 139. **Natriumbromid.**

Das Bromnatrium wird ganz in derselben Art mit entsprechenden reinen Natriumverbindungen hergestellt, wie das Bromkalium. Um das Präparat jodfrei zu erhalten, stellt

Castelhaz zunächst durch Sättigen von verdünntem Ammoniak mit Brom, Ammoniumbromid dar und reinigt dieses durch Umkrystallisiren, wo das Jodid in der Mutterlauge bleibt, und zersetzt dieses mit Aetznatron oder kohlensaurem Natrium. Das Salz krystallisirt unter 30° mit 2 Molecülen Krystallwasser; aus wärmeren Lösungen erhält man wasserfreie Würfel.

Das wasserhältige Salz krystallisirt in monoclinen, wasserhellen, luftbeständigen Säulen, die beim Erhitzen schmelzen und wasserfreies Salz zurücklassen, mehr alkalisch, als salzig schmecken, völlig neutral reagiren, bei 20° in 1·13 Theilen, bei 100° in 0·87 Theilen Wasser sich lösen und von 5 Theilen concentrirtem Weingeist gleichfalls aufgelöst werden. Das Bromnatrium verbindet sich mit vielen Metallbromiden zu Doppelsalzen. Mit bromsaurem Natrium geht es eine in monoclinen Nadeln krystallisirende Verbindung ein. Sie wird aus der Mutterlauge des durch Uebersättigen der Natronlauge mit Brom gewonnenen bromsauren Natriums erhalten. Durch Wasser wird diese Verbindung unter Ausscheidung des bromsauren Natriums zersetzt. Eigenschaften.

Die Prüfung des Präparates (vergl. Bd. III, pag. 138) ist in analoger Weise durchzuführen, wie sie für die entsprechenden Verbindungen des Ammoniums und Kaliums (pag. 434 und 489) erörtert wurde. Es ist jedoch zu bemerken, dass die von der Pharmacopoe gegebene Charakteristik nicht entnehmen lässt, ob das mit Wasser krystallisirte oder das wasserfreie Präparat in den Apotheken zu halten sei. Die ungarische Pharmacopoe lässt darüber keinen Zweifel bestehen; an der dem Artikel nebst dem Moleculargewicht beigesetzten chemischen Formel ist ersichtlich, dass in Ungarn nur das krystallwasserfreie Salz officinell sei. Prüfung.

Gleichgiltig ist dieser Umstand auch nicht in arzneilicher Beziehung. 100 Gewichtstheile des wasserhältigen Salzes enthalten 57·6 Procente Brom, während dieselbe Menge des wasserfreien Salzes 77·7 Procente enthält. Auch in der deutschen Pharmacopoe findet sich dieselbe Unbestimmtheit. Ein Pulvis crystallinus kann das eine wie das andere Präparat sein. Für die vorgeschriebene Gehaltsbestimmung des Broms im Präparate entfällt diese Unbestimmtheit; es wird ausdrücklich verlangt, dass 0·2 Gramme getrocknetes Bromnatrium zur Prüfung zu nehmen sind. Die Grenze der Zulässigkeit fremder Salze im Präparate ist auf 2·5 Procente beschränkt. Welcher Art dieselben sein können, ist aus den weiteren Reinheitsproben zu entnehmen.

Natrium carbonicum. Kohlensaures Natrium. $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$.

Moleculargewicht 286.

Soda. Natriumcarbonat.

Natrium hydrocarbonicum. Hydroxykohlensaures Natrium. $NaHCO_3$.

Moleculargewicht 84.

Natrium bicarbonicum. Doppeltkohlensaures Natrium.

Die Gewinnung des kohlensauren Natriums ist eine fabriksmässige und werden dabei verschiedene Verfahren eingeschlagen.

Die in verschiedenen Gegenden aus dem Boden auswitternde oder durch Austrocknen von Seen abgelagerte natürliche Soda ist ein Gemenge von normalem und saurem Natriumcarbonat, wird durch Auslaugen gewonnen, stellt indess die geringste Menge dar, welche dem technischen und industriellen Bedarf zur Verfügung steht. Auch die aus Kryolith (Fluornatrium-Fluoraluminium) durch Glühen mit Kalk gewonnene Soda spielt im Verhältnisse zur andersartigen Massenfabrication eine untergeordnete Bedeutung. Dagegen hat die Erzeugung der Soda aus Chlornatrium eine grossartige Ausdehnung. Nebst dem früher ausschliesslich üblichen Verfahren von Leblanc wird in jüngster Zeit der sogenannte Ammoniak-Sodaprocess in grossem Umfange durchgeführt. Auf die Beschaffenheit der Handelswaare sind die Darstellungsverfahren nicht ohne Einfluss geblieben. Sodagewinnung.

Sulfatverfahren. Bei dem Verfahren von Leblanc wird zunächst Chlornatrium durch Einwirkung von Schwefelsäure in Natriumsulfat überführt (Sulfatprocess) und dieses durch Glühen mit kohlensaurem Calcium und Kohle in Natriumcarbonat verwandelt. Beim Auslaugen der Sodaschmelze entsteht in Folge der Einwirkung des vorhandenen Calciumoxyds Aetznatron aus dem Natriumcarbonat und das vorhandene Schwefelcalcium führt zur Bildung von Schwefelnatrium nebst Schwefeleisen. Beide werden im bestimmten Verhältnisse durch Vermittlung des Aetznatrons in die Lauge überführt und ertheilen derselben eine grünliche bis bräunliche Farbe. Die Concentration der durch Absetzen geklärten Sodalauge geschieht in Pfannen, wobei sich eine Salzhaut, bestehend aus $Na_2CO_3 + H_2O$, abscheidet, die von Zeit zu Zeit mit Krücken herausgezogen und entweder durch Calciniren im Flammenofen vollkommen von Wasser befreit — calcinirte Soda — oder nochmals gelöst und die Lösung zum Krystallisiren verdampft wird, wobei das Salz mit 10 Molecülen Wasser abfällt — krystallisirte Soda. Die calcinirte Soda enthält Sulfat und Sulfit; beide entstehen aus dem Schwefelnatrium. Das Aetznatron wird wohl theilweise Carbonat, theils bleibt es oft bis 10 Procent der calcinirten Soda beigemengt.

Ammoniaksodaerzeugung. Beim Ammoniak-Sodaprocess wird das Chlornatrium oder auch das Sulfat in Wasser gelöst, die Salzlösung mit Ammoniakgas und dann unter Druck mit Kohlensäure gesättiget, wodurch Ammoniumcarbonat entsteht, das aber alsbald wegen der geringeren Löslichkeit in Natriumbicarbonat, das sich ausscheidet, und Salmiak umgesetzt wird. Durch Kochen oder Glühen wird das Bicarbonat in Soda und Kohlensäure zerlegt; letztere verwerthet man zur Sättigung neuer Lösungen. Aus dem Salmiak wird mittelst Kalk oder Magnesiumoxyd wieder Ammoniak erzeugt. Bei dem Leblanc'schen Verfahren wird eine grosse Menge Salzsäure als verwerthbares Nebenproduct gewonnen. Beim Ammoniak-Sodaprocess lässt sich das Chlor des Salmiaks aus dem Chlorcalcium nicht mehr vortheilhaft gewinnen, eher aus dem wasserhältigen Magnesiumchlorid, das beim Erhitzen Chlorwasserstoffsäure abgibt. Indess wirkt die dabei erhaltene Magnesia schwächer zersetzend auf den Salmiak, wodurch die Wiedergewinnung des Ammoniaks minder vortheilhaft wird. Ueberhaupt hat die Durchführung des Ammoniak-Sodaprocesses noch mit manchen Schwierigkeiten, worunter die Herstellung vorzüglich schliessender Apparate nicht die geringste ist, zu kämpfen. Dagegen erhält man nach dieser Methode reinere Producte. Ein Arsengehalt desselben, der beim Verfahren von Leblanc durch die Schwefelsäure veranlasst wird, ist bei der Ammoniaksoda ausgeschlossen.

Reindarstellung. Für die Herstellung chemischer Präparate und für pharmaceutische Zwecke ist die gewöhnliche Soda des Handels nicht rein genug; sie muss durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Man löst sie im halben Gewichte Wasser von 30 bis 40°, filtrirt die warme Lösung und lässt dieselbe an einem kühlen Orte unter zeitweiligem Umrühren erkalten. Die dabei abgeschiedenen kleinen Krystalle werden auf einem Trichter gesammelt und, nachdem die Mutterlauge abgetropft ist, mit einer Lösung von reinem, kohlensaurem Natrium gewaschen, schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Eigenschaften des neutralen Carbonats. Das 10 Molecüle Wasser haltende Natriumcarbonat krystallisirt in grossen monoclinen Säulen. In trockener Luft verliert dasselbe Krystallwasser und zerfällt, indem es nahe die Hälfte Wasser verloren hat, zu einem feinen, weissen Pulver. Von 34° aufwärts, sowie neben concentrirter Schwefelsäure gibt es 56 Procent Wasser ab, bei 100° findet vollständige Entwässerung statt. Das entwässerte Salz nimmt an feuchter, kühler Luft alles Wasser wieder auf. In einer Proberöhre auf etwa 34° erhitzt, scheidet sich das Salz in eine Flüssigkeit und in ein wasserärmeres krystallinisches Salz. Bei Temperaturen bis 50° krystallisirt eine gesättigte wässerige Lösung mit 7 Molecülen Wasser.

In Wasser ist das krystallisirte Natriumcarbonat sehr leicht löslich. 100 Theile Wasser lösen 63·2 Theile Salz; bei 38° wird 1 Theil Carbonat von 0·87 Theilen Wasser gelöst. Bei 100° mit Soda gesättigtes Wasser siedet bei 104° und 100 Theile

dieser Lösung enthalten 84 Theile Soda. Die wässerigen Lösungen schmecken und reagiren stark alkalisch.

Das mit 10 Molecülen Wasser krystallisirte Natriumcarbonat enthält 37 Procente Na_2CO_3 und 63 Procente Wasser. Zur Darstellung des Natrium carbonicum dilapsum (siccum) genügt es, die zerkleinerten Krystalle einer Temperatur auszusetzen, bei der sie noch nicht schmelzen, also nicht bis $+34^0$; erst wenn sie zu einem Pulver zerfallen sind, kann die Temperatur auf etwa 80^0 gesteigert werden. Eine bestimmte Forderung, ob vollkommen entwässertes Salz darzustellen sei, spricht die Pharmacopoe nicht aus. Den Recepturzwecken entspricht es, wenn das Salz etwa 50—56 Procente Wasser verloren hat. Das trockene Pulver muss in gut verschlossenem Gefässe verwahrt werden. Die ungarische und die deutsche Pharmacopoe schreiben vor, es sei das Trocknen bei etwa $40—50^0$ so lange fortzusetzen, bis das Salz nahezu die Hälfte seines Gewichtes verloren hat.

Darstellung des sauren Carbonats.

Das saure kohlensaure Natrium hatte man seinerzeit durch Sättigen einer Natriumcarbonatlösung mit Kohlensäure dargestellt; die geringere Löslichkeit des entstandenen Salzes begünstigt die krystallinische Ausscheidung.

Gegenwärtig werden die Sodakrystalle in Kästen auf, den Ablauf von Flüssigkeit gestattende, Böden gelegt, wo sie einem Strome Kohlensäure ausgesetzt sind. Die in Folge Bindung der Säure eintretende Erhitzung veranlasst das Abschmelzen des Krystallwassers, mit diesem auch der fremden Salze, welche in der Soda als Verunreinigungen enthalten sein mochten, neben geringen Mengen Natriumcarbonates. Ohne Gegenwart von Wasser geht dieser Umwandlungsprocess nicht vor sich. Das auf den Böden zurückbleibende Salz wird bei möglichst niederer Temperatur in einer Kohlensäureatmosphäre getrocknet.

Eigenschaften desselben.

Das saure kohlensaure Natrium, richtiger hydroxykohlensaure Natrium, krystallisirt in kleinen monoclinen Tafeln, welche meist zu Krusten vereinigt sind; es besitzt einen milden, schwach alkalischen Geschmack, verändert Curcumaepapier nicht, bläut schwach rothes Lackmus und färbt Phenolphtaleïnlösung, wenn es völlig frei vom neutralen Carbonat ist, nicht roth. Das gepulverte Salz gibt, an der Luft ausgebreitet, Kohlensäure ab und verwandelt sich in Sesquicarbonat; noch leichter geht die Abgabe von Kohlensäure am feuchten Salze vor sich und die Auflösung des Salzes gibt besonders in der Wärme sehr leicht Kohlensäure ab. Beim Auflösen des Salzes in Wasser, von dem es bei 15^0 gegen 11·3 Theile fordert, findet sich schon Natriumcarbonat beigemengt, indem namentlich beim Schütteln der Mischung sich Kohlensäure entwickelt. In wässeriger Lösung wird das Salz schon bei 70^0 zersetzt, beim Kochen der Lösung entweicht die Hälfte der im Salze enthaltenen Kohlensäure.

Magnesiumsalze werden durch die Bicarbonatlösung in der Kälte nicht gefällt. Quecksilberchlorür wird vom reinen Bicarbonat nicht geschwärzt, eine geringe Beimengung von Carbonat ruft die Schwärzung sofort hervor. Quecksilberchloridlösung mit Sodalösung zusammengebracht, gibt einen gelben Niederschlag von Oxyd, dem sich je nach dem Reactionsvorgange Oxychlorid beimengt. Wird dagegen Natriumbicarbonatlösung mit Quecksilberchloridlösung zusammengebracht, so entsteht zunächst ein weisser Niederschlag von neutralem Quecksilbercarbonat und gelblichem Oxychlorid; nach wenigen Minuten entwickeln sich aus dem weissen Niederschlag Gasblasen, in Folge der Trennung von Kohlensäure wird der Niederschlag reicher an Oxyd und in Folge dessen mehr gelb gefärbt. Geringe Mengen Carbonat, die dem Bicarbonat beigemengt sind, haben das Ausbleiben der weissen Trübung und die sofortige gelbe Färbung zur Folge. Die Menge und Concentration der Lösungen und deren Temperatur beeinflussen wesentlich den Verlauf der Reaction, das Auftreten der weissen Trübung und den Uebergang in die gelbe Färbung.

Prüfung des neutralen Carbonats.

Zur Prüfung des Natriumcarbonats (vergl. Bd. III, pag. 139) ist zu bemerken, dass das beim Ammoniaksodaprocess dargestellte Product mit Bicarbonaten, mit Ammoniaksalzen, mit Chloriden und Sulfaten verunreinigt sein kann, abgesehen von metallischen Verunreinigungen, die von den Apparaten stammen. In der

beim Sulfatprocess gewonnenen Soda sind zahlreichere Verunreinigungen zu gewärtigen; neben Sulfaten und Chloriden, Sulfure und Hyposulfite, nebstdem Aetznatron, Thonerde, Calciumcarbonat, Kieselerde, eventuell arsenige oder Arsensäure. In dem durch Umkrystallisiren dargestellten reinen Natriumcarbonate ist wohl auch auf alle genannten Körper Bedacht zu nehmen. Die Pharmacopoe beschränkt ihre Anforderungen dahin, dass das officinelle Präparat kein Schwefelalkali, kein schwefligsaures oder unterschwefligsaures Salz, keine durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium fällbaren Metalle, von Sulfaten und Chloriden aber nicht mehr enthalte, als eben noch durch eine mit den bezüglichen Reagentien hervorgerufene Trübung angezeigt wird. Der Nachweis über alle diese Verunreinigungen ist in gleicher Art durchzuführen, wie beim Kalium carbonicum, pag. 492, erörtert wurde.

Die Pharmacopoe schreibt auch eine collective Reinheitsprobe mittelst der alkalimetrischen Prüfung vor. Es sollen 0·5 Gramme krystallisirtes Natriumcarbonat, in 20 Cubikcentimeter destillirtem Wasser gelöst, mindestens 34·6 Cubikcentimeter der zehntelnormalen Oxalsäurelösung zur Herstellung der Neutralisation verwendet werden. Das theoretisch reine Präparat würde 34·9 Cubikcentimeter dieser Oxalsäurelösung erfordern, somit dürfen nur soviele neutrale Salze im Präparat vorhanden sein, als diesem Abgange an $Na_2CO_3 + 10aq.$ entspricht. 34·6 Cubikcentimeter Zehntelnormaloxalsäure zeigen 0·495 Gramme krystallisirtes Natriumcarbonat an, es fehlen somit 0·005 Gramme von der zur Prüfung verwendeten Probe, was 1 Procente entspricht. Diese titrimetrische Bestimmung würde jedoch zu einem ganz unrichtigen Ergebnisse führen, wenn die Voraussetzung, unter welcher sie vorzunehmen ist, nicht zutrifft. Nur bei einem ganz unverwitterten Präparate ist die Probe zulässig, ein verwittertes Präparat würde um so grössere Mengen der Oxalsäurelösung erfordern, als die Verwitterung vorgeschritten ist; es kann demnach diese Probe gleichzeitig auch als eine Controle für den Krystallwassergehalt des Präparates angesehen werden, indem ein Mehrverbrauch als 34·9 Cubikcentimeter Oxalsäurelösung nur in Folge von Wasserverlust oder von einem erheblicheren Gehalt an Aetznatron veranlasst sein könnte. Letzterer wäre in derselben Art zu bestimmen, wie der Gehalt von freiem Alkali in der Pottasche (vergl. pag. 491).

Prüfung des sauren Salzes. Bei Prüfung des sauren Natriumcarbonates (vergl. Bd. III, pag. 139 flg.) wird die Forderung, dass Phenolphtaleïn nicht sofort geröthet werden dürfe, unter Berücksichtigung des Verhaltens des hydroxykohlensauren Natriums an der Luft und in wässeriger Lösung nicht zu strenge zu nehmen sein. Auch die Forderung, dass 4 Gramme des Präparates nicht mehr als 2·5 Gramme Rückstand beim Glühen lassen dürfen, ist nur unter der Interpretation erfüllbar, dass das Gewicht des Rückstandes nicht 2·6 Gramme erreichen dürfe, denn die theoretische Gewichtsmenge beträgt 2·5236 Gramme, wäre also beim ideal reinen Präparate höher, als das wirkliche zeigen dürfte. Mit der Forderung, dass 0·200 Gramme des Glührückstandes mindestens 37·5 Cubikcentimeter der zehntelnormalen Oxalsäurelösung zur Neutralisation benöthigen, sind etwa 0·5 Procente an fremden Salzen geduldet. Bei Vornahme der Titreprobe ist vorerst durch Erwärmen in einem Kölbchen die Kohlensäure zu entfernen, bevor der Eintritt der Endreaction festgestellt wird.

Die ungarische Pharmacopoe normirt den Gehalt an Carbonat bei der Titreprobe auf 100 Procente, beschränkt jedoch die Forderung der Menge an Glührückstand derart, dass 3 Gramme des Präparates höchstens 2 Gramme Rückstand geben sollen. Der theoretische Glühverlust beträgt 63·09 Procente; die ungarische Pharmacopoe findet einen bis 66·66 Procente ansteigenden Glührückstand noch für zulässig, nach der österreichischen Pharmacopoe soll derselbe 62·5 Procente betragen.

Der qualitative Nachweis auf Natriumcarbonat kann nebst Phenolphtaleïn auch, wiewohl minder empfindlich, durch schwefelsaure Magnesiumlösung, die getrübt wird, und durch Quecksilberchloridlösung, welche in Bicarbonatlösung einen weissen, bei Anwesenheit von Carbonat aber einen gelben Niederschlag erzeugt, geführt werden. Quantitativ lässt sich die Menge des Carbonats durch Titrirung mit Zehntelnormal-

säure bei Anwendung von Phenolphtalëin als Indicator bestimmen; die durch letzteren bewirkte rothe Färbung verschwindet sofort, wenn alles Carbonat in Bicarbonat verwandelt worden ist. Die verbrauchte Menge Säure gibt die äquivalente Menge Natriumcarbonat an.

Natrium jodatum. Jodnatrium. $KJ + 2H_2O$. Moleculargewicht 186, wasserfrei 150.

Die Darstellung dieses Salzes geschieht nach den beim Jodkalium angeführten Methoden. Bei gewöhnlicher Temperatur scheiden sich farblose, monokline Krystalle aus, die 2 Molecüle Wasser gebunden enthalten; über 40° krystallisirt das Salz in Würfeln wasserfrei.

Das wasserhältige Salz verwittert an trockener und zerfliesst an feuchter Luft, schmilzt etwas schwieriger als das Jodkalium, verliert aber dabei Jod; letzteres findet auch beim Liegen an der Luft statt, das Salz färbt sich allmälig rosa. In Wasser sowie in Alkohol löst sich das Salz sehr leicht, von Wasser bei 0° genügen 0·63 Theile. Die Lösungen schmecken salzig und reagiren neutral, sie werden durch Sauerstoff und Kohlensäure nicht zersetzt.

Die Prüfung des Salzes (vergl. Bd. III, p. 140) ist in derselben Weise wie beim Jodkalium vorzunehmen. Eine specielle Jodbestimmung fordert die Pharmacopoe nicht. Um Jodkalium nachzuweisen, zieht man eine Probe mit Alkohol aus und prüft den ungelösten Rückstand auf Kalium.

Natrium phosphoricum. Phosphorsaures Natrium. $Na_2HPO_4 + 12H_2O$. Moleculargewicht 358.

Hydroxyphosphorsaures Natrium. Natriumphosphat, richtiger Dinatriumphosphat.

Reindarstellung.

Das phosphorsaure Natrium der Officinen, auch gewöhnliches phosphorsaures Natrium genannt, lässt sich seiner günstigen Löslichkeitsverhältnisse wegen leicht rein darstellen. Man neutralisirt Phosphorsäure, die im Wasserbade gelinde erwärmt wird, in einer geräumigen Schale mit kohlensaurem Natrium (für die officinelle Säure ist ungefähr die Hälfte Natriumcarbonat erforderlich); zeigt die Lösung alkalische Reaction, so wird sie filtrirt und zur Krystallisation eingedampft; die erhaltenen Krystalle werden, wenn die Materialien nicht rein waren, durch Umkrystallisiren gereinigt, dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Eigenschaften.

Das Dinatriumphosphat krystallisirt mit verschiedenem Wassergehalt. Bei niedereren Temperaturen (bis 16°) bildet es grosse monocline Säulen, die 12 Molecüle Wasser enthalten, an der Luft leicht verwittern. Wird die Lösung bei Temperaturen über 33° eingedampft, so erhält man Krystalle mit 7 Molecülen Wasser, die luftbeständig sind. Bei 100° verliert das Salz das sämmtliche Krystallwasser, das trockene Salz nimmt aber bei längerem Liegen an der Luft wieder 7 Molecüle Wasser auf. Wird das entwässerte Salz bis über 240° erhitzt, so geht es in Pyrophosphat über. Das officinelle Salz löst sich in etwa 6 Theilen Wasser von 15°, in $^2/_5$ Theilen Wasser von 100°. Die Lösung absorbirt reichlich Kohlensäure unter Bildung von Mononatriumphosphat und Natriumbicarbonat. In Alkohol ist das Dinatriumphosphat unlöslich, das Mononatriumphosphat aber löslich; ersteres wird durch Silbernitratlösung sofort, letzteres erst nach vorsichtigem Zusatz von Ammoniak gefällt.

Prüfung.

Die Prüfung des Präparates (vergl. Bd. III, pag. 141) soll sich auf den Nachweis von durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällbaren Metallen und insbesondere auf die Anwesenheit von Arsen, die mit dem Marsh'schen Apparat zu ermitteln ist, erstrecken. Sulfate und Chloride sollen durch Baryum-, beziehungsweise Silbernitrat nicht nachzuweisen sein, ebensowenig Kohlensäure in einer erheblichere Gasentwicklung nach Zusatz von Säure bewirkenden Menge. Auf die Differenzen im Krystallwassergehalte dieses Salzes nimmt die Pharmacopoe keine Rücksicht.

Natrium salicylicum. Salicylsaures Natrium. $C_6H_4(OH)COONa$.
Moleculargewicht 160.

Bereitung. Die Darstellung der alkalischen Salze der Salicylsäure erfordert besondere Sorgfalt; vor Allem ist ein Ueberschuss von Alkali zu vermeiden, weil sich braune Zersetzungsproducte bilden, die dem Präparate eine mehr oder weniger graue Farbe ertheilen; die Lösungen müssen daher beim Eindampfen eine saure Reaction behalten, wobei jedoch ein erheblicher Ueberschuss an Säure gleichfalls vermieden werden muss, weil er die Löslichkeit des Salzes vermindert. Ein Eisengehalt der zur Darstellung benützten Materialien ist sorgfältig zu vermeiden, selbst eisenhältige Filter, weil sie gleichfalls das Präparat missfärbig machen. Zur Darstellung darf Natriumhydroxyd nicht benützt werden, weil dieses auch den Wasserstoff im Alkoholhydroxyle substituiren und nicht normales, sondern natriumsalicylsaures Natrium erzeugen würde.

Zur Darstellung verwendet man 10 Theile reinstes Natriumbicarbonat und 16·6 Theile Salicylsäure, die man in einer Schale zu einem dicken Brei mit Wasser anrührt; nach dem Entweichen des grössten Theiles der Kohlensäure bringt man die Mischung im Wasserbade bei 60° nicht übersteigender Temperatur zur Trockene. Der Rückstand wird aus heissem Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt.

Eigenschaften. So dargestellt, erhält man ein weisses krystallinisches Pulver oder glänzende Schüppchen. Es löst sich in etwa der gleichen Menge Wasser zu einer neutralen, süsslich schmeckenden Flüssigkeit; von Alkohol werden 5 Theile zur Lösung erfordert. Mit der äquivalenten Menge Salicylsäure versetzt, scheidet die wässerige concentrirte Lösung harte, wasserhelle Krystalle aus, die eine Verbindung von Natriumsalicylat mit Salicylsäure darstellen, welche durch viel Wasser in ihre Componenten zerfällt.

Eisenchlorid erzeugt in den verdünntesten Lösungen eine violette Färbung; in concentrirten Lösungen (1 : 20) bewirkt Kupfersulfat eine schöngrüne Farbe, die bei weiterer Verdünnung verblasst. Säuren scheiden Salicylsäure aus.

Bei Prüfung des Präparates (vergl. Bd. III, pag. 141) ist auch darauf zu achten, dass dasselbe nicht nach Phenol rieche, eine klare, farblose, neutrale oder doch nur schwach saure, wässerige Lösung gebe und nur milde salzig schmecke. Concentrirte Schwefelsäure darf keine merkliche Färbung veranlassen.

Natrium silicicum. Kieselsaures Natrium. Natronwasserglas.

Die in Wasser löslichen Verbindungen der Kieselerde mit den Alkalien besitzen keine constante Zusammensetzung. Man erhält sie durch Zusammenschmelzen einer Mischung aus Quarzsand 45 Theilen, calcinirter Soda 23 Theilen und 3 Theilen Kohle. Die amorphe, durchsichtige Schmelze löst sich, auf's Feinste gepulvert, nach mehrstündigem Kochen in Wasser und liefert beim Eindampfen eine syrupdicke Flüssigkeit. In diesem Zustande kommt das Product zur technischen und auch behufs Anlegung von Verbänden in arzneiliche Verwendung. Die specifischen Gewichte dieser Lösungen, wie sie im Handel vorkommen, sind verschieden: 1·25, 1·40, 1·52. Ein besonders reines Wasserglas kann man sich aus den käuflichen Lösungen herstellen, indem man diese mit Weingeist fällt. Man sammelt den Niederschlag, er schrumpft bald zusammen, löst sich aber in Wasser wieder, und zwar leicht auf. Das ungefähre Verhältniss von Alkali und Kieselerde ergibt sich zu 62 Natron auf 180 Kieselerde, also nahe 2 : 3 Molecülen. Das Natronwasserglas ist bei gleichem specifischen Gewichte dünnflüssiger, als das Kaliwasserglas. Der Luft ausgesetzt, verliert die Wasserglaslösung Kieselerde, die sich gallertig ausscheidet. Das feste Wasserglas braust mit Säuren stark auf und lässt viel ungelösten Rückstand. Zinkoxyd und Magnesia bilden damit eine fest haftende, jedoch langsam erhärtende Masse. Das

Kaliwasserglas besitzt grössere Klebefähigkeit, als das Natronwasserglas. Beimengung von kaustischem Alkali schwächt das Klebevermögen; das Alkali lässt sich durch Behandeln des Wasserglases mit Alkohol entfernen. Versetzt man eine Wasserglaslösung mit überschüssiger Salzsäure und dampft zur Trockenheit ein, so erhält man einen nach stärkerem Erhitzen in Wasser nur mehr theilweise löslichen Rückstand. Die wässerige Lösung enthält die gebildeten Alkalichloride. Der ungelöste Rückstand besteht aus Kieselerde.

Natrium sulfuricum. Schwefelsaures Natrium. $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$.

Moleculargewicht 322.

Sal Glauberi. Natriumsulfat.

Das schwefelsaure Natrium wird bei einer Reihe von technisch-chemischen Operationen gewonnen. Sehr grosse Mengen desselben kommen von den Stassfurter Werken, woselbst bei den Lösungen der Abraumsalze ein aus Chlornatrium und Kieserit ($MgSO_4OH_2$) bestehendes Gemenge zurückbleibt. Nach dessen Aufschliessung in Folge langen Liegens wird durch Auslaugen mit warmem Wasser eine Lösung erhalten, aus welcher bei niederer Temperatur Glaubersalz auskrystallisirt, das aber ungefähr 5 Procent fremde Salze enthält.

Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser. Reindarstellung. Wird die in der Wärme gesättigte Lösung durch Umrühren abgekühlt, so erhält man in Folge gestörter Krystallisation ein feines Krystallmehl, das durch Decken mit einer gesättigten Glaubersalzlösung von der Mutterlauge befreit wird. In der pharmaceutischen Praxis wird dieses klein krystallisirte Salz als reiner vorgezogen.

Das Glaubersalz bildet monocline, grosse Säulen, die an der Luft rasch Eigenschaften. verwittern, bei 33° in ihrem Krystallwasser schmelzen, bei 15° in 3 Theilen, bei 50° in 0·38 Theilen, bei 100° in 0·42 Theilen Wasser sich lösen, bei 33° aber die grösste Löslichkeit besitzen, indem hiezu nur 0·3 Theile erforderlich sind. Die bei dieser Temperatur gesättigte Lösung scheidet, vor Staub und Erschütterungen geschützt, keine Krystalle ab. Auf Zusatz von Alkohol oder über Schwefelsäure verdunstet, erhält man aus der übersättigten Lösung ein Salz mit 7 Molecülen Krystallwassergehalt. Wird Glaubersalz mit Salmiak gemischt (1 Molecül Sulfat mit 2 Molecülen NH_4Cl), so findet eine Umsetzung statt; es bildet sich $2\,NaCl$ und $(NH_4)_2SO_4$. Durch das frei gewordene Krystallwasser wird die Masse feucht. Das Glaubersalz enthält nahe 56 Procent (55·9 Procent) Krystallwasser; lässt man dasselbe anfänglich bei 33° nicht erreichenden Temperaturen verwittern und trocknet die verwitterten Krystalle hierauf bei etwa 50°, so verliert das Salz mehr als die Hälfte des Gewichtes; der Rückstand enthält ungefähr 89 Procent Na_2SO_4 und stellt das Natrium sulfuricum siccum dar. Es nimmt aus der Luft das Wasser wieder auf.

Bei der Prüfung des Präparates ist (vergl. Bd. III, pag. 142) vorzüglich Prüfung. auf eine Verunreinigung mit Metallen Bedacht zu nehmen. Natriumcarbonat darf keine Fällung bewirken (Magnesium und Calciumsulfat, welche auch durch kleesaures Ammonium und nachfolgende Fällung mit phosphorsaurem Natrium unter Zusatz von Ammoniak von einander unterschieden werden können). Von Chlornatrium dürfen nur Spuren, die sich mit Silbernitrat durch eine schwache Trübung verrathen, vorhanden sein. Auch auf schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze wäre zu prüfen. Es soll durch Schwefelsäure keine Entwicklung von schwefliger Säure und auch keine Ausscheidung von Schwefel erfolgen, wesshalb bei Vornahme der Silberreaction kein Niederschlag erhalten werden darf, der sich in kurzer Zeit schwärzt.

Bleipräparate.

Plumbum aceticum. Essigsaures Blei. $(CH_3COO)_2Pb + 3H_2O$.

Moleculargewicht 378·5.

Saccharum Saturni. Bleizucker. Bleiacetat.

Bereitung. Fabriksmässig wird das Bleiacetat durch Auflösen von fein gemahlenem Bleioxyd in warmer, verdünnter Essigsäure dargestellt, die geklärte Flüssigkeit wird, angemessen eingedampft, der Krystallisation überlassen. Die Reinigung des Bleiacetats geschieht durch Lösen desselben in der gleichen Gewichtsmenge heissen Wassers, dem etwas Essigsäure zugesetzt ist, und Erkaltenlassen der heiss filtrirten Lösung. Die nach dem Erkalten erhaltenen Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Eigenschaften. Das Bleiacetat scheidet sich bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung in tafelförmigen, monoclinen, bei rascher Abkühlung in nadelförmigen Krystallen ab, die 3 Molecüle Wasser enthalten. Sie verwittern an trockener Luft, aus feuchter, kohlensäurehältiger Luft ziehen sie Kohlensäure an; schon bei 40° verlieren sie ihr Krystallwasser vollständig. Bei 75° schmilzt das krystallwasserhältige Acetat zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit; bei 100° verliert dasselbe auch Essigsäure und geht in basisches Salz über, welches erst bei 280° schmilzt und darüber hinaus in Aceton- und Kohlensäure zerfällt, indem fein zertheiltes Blei, gemengt mit Oxyd und Carbonat, als Rückstand bleibt, der pyrophorisch ist. Das wasserfreie Bleiacetat krystallisirt aus heissem Alkohol in dünnen Blättchen. Mit 2·3 Theilen Wasser bei 15°, mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser bei 100°, gibt es süsslich schmeckende, gegen Lackmus schwach alkalische Lösungen, die namentlich bei grösserer Verdünnung durch Kohlensäure getrübt werden. Alkohol löst bei 15° in 28·6 Theilen 1 Theil Bleiacetat, das aber nur mit 2 Molecülen Wasser herauskrystallisirt. Bei 70° löst sich der Bleizucker schon in weniger als seinem gleichen Gewichte Weingeist von 90 Procent; in Aether ist derselbe nur wenig löslich. Mit Bleizucker geschüttelter Weingeist zeigt saure Reaction. Auch stärkere Verdünnung wässeriger Lösungen bewirkt saure Reaction. In Folge Verlustes von Essigsäure und Aufnahme von Kohlensäure gibt längere Zeit aufbewahrter Bleizucker trübe Lösungen.

Mischt man eine kalte, 10procentige, wässerige Bleizuckerlösung mit dem halben Volum Ammoniak, so tritt keine Fällung ein; erst bei weiterem Ammoniakzusatz oder beim Erwärmen scheidet sich Bleihydroxyd aus. Aehnlich verhält sie sich zum Baryt- oder Kalkwasser. Auch Kalilauge erzeugt keine sofortige Fällung.

Bleiessig. Digerirt man die wässerige Bleizuckerlösung mit Bleioxyd, so bilden sich basische Salze. Von diesen ist unter der Bezeichnung Plumbum aceticum basicum solutum, Liquor Plumbi subacetici ein Präparat officinell, das durch längere Digestion von 1 Theil auf's Feinste gepulvertem, kohlensäurefreien Bleioxyd mit 3 Theilen Bleizucker und 1000 Theilen Wasser erhalten wird. Die gebildete, alkalisch reagirende Flüssigkeit von süsslich metallischem Geschmacke enthält neben wenig einfach basischem Acetat, $(C_2H_3O_2)_2Pb + Pb(OH)_2$, im Wesentlichen halbbasisches Acetat, $2[(C_2H_3O_2)_2Pb] + Pb(OH)_2$. Sie mischt sich mit Alkohol und mit kohlensäurefreiem Wasser ohne Trübung, wogegen Brunnenwasser eine starke Trübung verursacht. Der Bleiessig verträgt nicht die geringste Beimengung von Kohlensäure und von anderen, unlösliche Bleisalze bildenden Verbindungen, Chloriden, Jodiden, Bromiden, Sulfaten, und wird daher durch diese sofort getrübt; selbst Nitrate scheiden basische Bleiverbindungen aus. Organische Substanzen verschiedenster Art, Gummilösungen, Pflanzenschleim, nicht aber Dextrin erzeugen unlösliche Bleiverbindungen.

Prüfung. Bei Prüfung der beiden Bleiacetate (vergl. Bd. III, pag. 154) ist sich vor Allem zu überzeugen, ob nach Ausfällung des Bleies durch Schwefelwasserstoff die abfiltrirte Lösung beim Verdampfen einen Rückstand lässt, der nur aus alkali-

schen Erden oder Alkalien nebst Eisen oder Mangan bestehen könnte. Von den durch Schwefelwasserstoff fällbaren Beimengungen kommt vor Allem Kupfer in Betracht zu ziehen. Wird durch überschüssiges Ammoniak das Bleihydroxyd gefällt, so zeigt sich die darüber stehende Flüssigkeit blau gefärbt. Setzt man den Lösungen der Bleiacetate nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure Ferrocyankaliumlösung zu, so entsteht ein rein weisser Niederschlag, wenn Blei vorhanden ist; geringe Mengen Kupfer würden eine bräunliche, Eisen eine bläuliche Färbung dem Niederschlag ertheilen. Zweckmässiger nimmt man die Ferrocyankaliumreaction vor, indem man vorerst durch Schwefelsäure das Blei ausfällt und das Filtrat dann zur Prüfung verwendet, wo der kastanienbraune, beziehungsweise blaue Niederschlag rein erhalten wird. Das Kupfer lässt sich aus den Bleiacetaten leicht entfernen, wenn man Streifen Bleifolie in ihre Lösungen bringt. Bleioxyd oder Bleihydroxyd scheiden das Kupfer nicht ab.

Plumbum carbonicum. Kohlensaures Blei.
Cerussa. Bleiweiss. Plumbum hydricocarbonicum. Plumbum carbonicum hydrooxydatum.

Das zu pharmaceutischen Zwecken verwendete kohlensaure Blei ist das unter dem triviellen Namen Bleiweiss seit dem Alterthum bekannte Präparat, dessen Zusammensetzung allerdings nicht ganz constant ist, im Allgemeinen aber der Formel $2 PbCO_3 + Pb(OH)_2$ entspricht.

Die technische Gewinnung des Bleiweisses geschieht nach verschiedenen Methoden, die man als die holländische, österreichische, französische und englische unterscheidet. Im Wesentlichen bestehen die beiden erstgenannten Verfahrungsweisen darin, dass Bleiplatten zugleich unter Zutritt von Luft der Einwirkung der Essigsäure und Kohlensäure ausgesetzt werden, wogegen man nach den anderen Methoden basische Bleiacetate durch Kohlensäure zerlegt.

100 Theile Bleiweiss enthalten 86·0—86·5 PbO, 11·3—11·5 CO_2 und 2·2—2·5 H_2O. Es finden sich indess auch Bleiweisssorten im Handel, die nur wenig über 84 Procente PbO enthalten; das normale Carbonat enthält 83·5 Procente.

Das Bleiweiss, wie es nach dem holländischen oder österreichischen Verfahren gewonnen wird, muss, um anhängendes Acetat zu entfernen, mit Wasser ausgekocht, und um Bleiklümpchen wegzuschaffen, gepulvert und geschlämmt werden. Es bildet eine schwere, erdige, amorphe Masse, welche unter dem Mikroskop aus Kügelchen bestehend erscheint. Es reagirt auf Lackmus und Phenolphtalëin alkalisch, wenn man es mit diesen Indicatoren und Wasser schüttelt. Bei 150° gibt es Wasser, bei 200° die Kohlensäure ab. Darauf lässt sich ein quantitatives Verfahren zur Analyse des Bleiweisses stützen. Man beschickt, ähnlich wie bei der Elementar-Analyse organischer Substanzen, ein engeres Verbrennungsrohr mit einer gewogenen Menge Bleiweiss, bringt das Rohr mit einer gewogenen Chlorcalciumröhre und mit einem Kalilösung enthaltenden Kugelapparate in Verbindung, und erhitzt die Röhre gelinde. Nachdem keine weitere Gasentbindung erfolgt, bricht man die Spitze des Verbrennungsrohres ab und saugt Luft durch, um die Kohlensäure und den Wasserdampf vollständig in die Vorlagen zu überführen. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres gibt die Wassermenge, des Kugelapparates die Kohlensäuremenge des untersuchten Bleiweisses an. Das Gewicht des Rückstandes kommt auf Rechnung des Bleioxyds, vorausgesetzt, dass bei der Prüfung desselben keine anderen Beimengungen nachgewiesen wurden. Der Glühverlust von gutem Bleiweiss beträgt etwa 14 Procente. Eigenschaften.

Das Bleiweiss wird häufig in bestimmten Formen in den Handel gebracht und zu dem Zwecke mit Bindemitteln — Gummi, Stärkelösung — versetzt. Ebenso wird demselben Baryumsulfat, Zinkweiss, auch Gyps etc. beigemischt. Das reinste Bleiweiss ist das sogenannte Kremserweiss, welches mittelst Gummiwasser in Tafeln geformt wird.

Prüfung. Für pharmaceutische Zwecke ist nur unvermischtes Bleiweiss zulässig. Zur Prüfung desselben (vergl. Bd. III, pag. 155) ist zunächst eine Probe mit Wasser auszukochen, um allfälliges Bleiacetat nachweisen zu können. Eisenchlorid würde durch rothe Färbung Essigsäure anzeigen, vorausgesetzt, die Lösung zeigt keine saure Reaction. In heisser Kalilauge ist das Bleiweiss vollkommen löslich. Beigemengte fremde Salze bleiben als Rückstand, nur Zinkweiss geht in die Lösung über. Beim Ansäuern derselben mit verdünnter Schwefelsäure und nachdem das Bleisulfat abfiltrirt wurde, gibt das Filtrat nach Sättigung mit Ammoniak und Zusatz von Schwefelammonium eine Fällung von weissem Schwefelzink. In Essigsäure, sowie in verdünnter Salpetersäure soll sich das Bleiweiss gleichfalls vollständig lösen. Wird aus dieser Lösung durch Schwefelsäure das Blei gefällt, so soll die abfiltrirte Flüssigkeit beim Eindampfen keinen Rückstand hinterlassen. Die Pharmacopoe fordert, dass 100 Theile Bleiweiss mindestens 85 Theile Rückstand geben. Die gute Beschaffenheit des Präparates bemisst sich jedoch zuverlässiger aus dem Gewichtsverluste beim Erhitzen; derselbe soll nicht viel unter 14 Procente betragen. Verliert eine Probe beim Glühen weniger, so lässt sich aus der Proportion 13·7 (theoretischer Gewichtsverlust) : 100 = V : x, in der V den gefundenen Verlust bedeutet, leicht berechnen, wie viel Bleiweiss in der Probe enthalten ist.

Plumbum hyperoxydatum rubrum. Rothes Bleisuperoxyd. Pb_3O_4. (?) Minium. Mennige.

Die Mennige ist kein selbständiges Oxyd, sondern als eine Verbindung von Bleioxyd mit Superoxyd, $(PbO)_2PbO_2$, oder von Bleioxyd mit Sesquioxyd, $Pb_2O_3 + PbO$, aufzufassen.

Gewonnen wird das Präparat aus dem Bleiweiss durch vorsichtiges Erhitzen bis zur schwachen Rothgluth bei Luftzutritt; auch aus Bleioxyd und durch Erhitzen von salpetersaurem Natrium mit Bleiglätte wird Mennige erhalten, $3\,PbO + NaNO_3 = NaNO_2 + Pb_3O_4$.

Die Mennige ist ein scharlachrothes, krystallinisches Pulver, das beim Erhitzen sich dunkler färbt, bei sehr hoher Temperatur Sauerstoff abgibt und Bleioxyd hinterlässt. Durch das Licht verblasst die Farbe der Mennige, in Eisessig löst sie sich zu einer farblosen, mit Wasser und Aether mischbaren Flüssigkeit, aus der Wasser Bleihyperoxyd abscheidet. Verdünnte Salpetersäure bildet Bleinitrat unter Ausscheidung von braunem Bleisuperoxyd. Mit Salzsäure in Berührung, entwickelt sich beim Erwärmen Chlor; kleinere Mengen Salzsäure bilden Chlorblei und scheiden gleichfalls PbO_2 ab. Wird beim Lösen der Mennige in Salpetersäure oxydirbare Substanz — Zucker, Oxalsäure u. dgl. — zugesetzt, so erfolgt durch Reduction des Superoxyds vollkommene Lösung.

Die Mennige soll sich (vergl. Bd. III, pag. 156) in verdünnter, warmer, mit Oxalsäure (1 : 0·2—0·3 Oxalsäure) versetzter Salpetersäure vollständig lösen (ein Rückstand deutet auf Sand, schwefelsaures Blei, geglühtes Eisenoxyd etc.), desgleichen in Eisessig. Nach Entfernung des Bleies aus der sauren Lösung durch Schwefelsäure soll die abfiltrirte Flüssigkeit sich frei von Kupfer, Kalk etc. erweisen.

Plumbum oxydatum. Bleioxyd. PbO. Moleculargewicht 222·4. Lithargyrum. Bleiglätte. Massicot.

Das Bleioxyd findet sich in zweierlei Gestalt im Verkehr: als gelbes, ungeschmolzenes Oxyd dient es als Malerfarbe, als rothgelbes, geschmolzenes Oxyd, Bleiglätte steht es auch in pharmaceutischer Verwendung.

Das Massicot wird aus dem Bleiweiss oder aus dem salpetersauren Blei durch vorsichtiges Erhitzen dargestellt.

Die Bleiglätte wird als Nebenproduct in grossen Mengen bei der Gewinnung des Silbers aus silberhältigem Blei bei dem sogenannten Abtreibprocess gewonnen. Hiebei gehen die das Bleierz begleitenden Metalle: Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Antimon, Arsen etc. in die Schlacke als Abstrich über, während das silberhältige, geschmolzene Blei sich mit einer gelben Haut bedeckt. Indem man nun Gebläseluft auf die geschmolzene Masse wirken lässt, findet die Oxydation des Bleies, die Glättebildung statt, welche zum Abfliessen gebracht wird. Die erstarrte Masse wird gepulvert und nach dem Erkalten geschlämmt.

Die Bleiglätte ist ein gelbes oder gelbrothes, krystallinisches Pulver, das beim Erwärmen eine dunklere Färbung annimmt. In Wasser ist das Bleioxyd nur sehr wenig löslich, ertheilt aber demselben eine alkalische Reaction; Schwefelwasserstoff bewirkt in demselben eine bräunliche Färbung. Aus der Luft nimmt es Kohlensäure auf. In Essigsäure und verdünnter Salpetersäure ist es leicht löslich; auch in Kalium- und Natriumhydroxydlösung.

Nach den Anforderungen der Pharmacopoe (vergl. Bd. III, pag. 156) soll sich die Bleiglätte beim Erwärmen in verdünnter Essigsäure grösstentheils lösen, sonach sind geringe Mengen von Sand, Eisenoxyd und unlöslichen Bleiverbindungen neben metallischem Blei nicht zu beanständen. Bliebe ein brauner, auf Zusatz von Oxalsäure beim Lösen in Salpetersäure verschwindender Rückstand, so wäre die Anwesenheit von Mennige angedeutet. Geringe Spuren von Kupfer und Eisen, soweit sie durch überschüssiges Ammoniak in der schwefelsauren Flüssigkeit angedeutet werden, sind gleichfalls zulässig. Eine Beimengung von metallischem Blei liesse sich nachweisen, wenn man einige Gramme Bleiglätte mit Essigsäure kurze Zeit kocht, oder mit Kalilauge oder mit Bleizuckerlösung digerirt, wobei das Blei als grauer Absatz zurückbleibt. Einen Kieselsäuregehalt der Glätte würde man auffinden beim Verdampfen der salpetersauren Lösung zur völligen Trockene und Behandeln des Rückstandes mit heissem Wasser, das die Kieselerde nicht auflöst. Prüfung

Das Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$, wird aus den in Wasser löslichen Bleisalzen durch Fällung ihrer Lösungen mit Alkalien, auch mit Ammoniak, erhalten. Vom Alkali darf indess nicht mehr zugesetzt werden, als bis die Mischung eine starke alkalische Reaction zeigt. Das Bleihydroxyd gibt schon bei 100° Wasser ab und wird bei 145° vollkommen in wasserfreies Bleioxyd verwandelt. Es bläut Lackmus, löst sich in Wasser bei Siedehitze in einer Menge, dass in demselben durch Schwefelsäure eine Trübung bewirkt wird. Wasser, das Kohlensäure und Salze enthält, nimmt viel weniger Bleihydroxyd auf.

Die Bleisalze sind farblos, wenn die Säure des Salzes ungefärbt ist, zeichnen sich durch ein hohes specifisches Gewicht aus und vertragen Glühhitze, wenn die Säure nicht leicht flüchtig oder zersetzbar ist. Die in Wasser löslichen (Acetat und Nitrat) schmecken schrumpfend, süss und röthen Lackmus. Mit Kohle für sich oder mit Soda gemengt und vor der Löthrohrflamme erhitzt, geben sie ein weiches Metallkorn, zugleich einen gelben Beschlag von Bleioxyd. Aus Lösungen werden sie durch Zink, langsamer durch Eisen, zersetzt; es scheidet sich metallisches Blei dendritisch aus. Bleibaum. Phosphorwasserstoff fällt braunes Phosphorblei. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus allen wie immer reagirenden Lösungen schwarzes Schwefelblei. Nur in salzsäurehältigen Lösungen wird durch Schwefelwasserstoff zuerst ein rother Niederschlag von Bleisulfochlorid, Pb_2SCl_2, erzeugt, der bei weiterer Einwirkung von H_2S in schwarzes Schwefelblei übergeht. Salzsäure und Chlormetalle fällen aus nicht zu verdünnten, kalten Lösungen weisses Chlorblei. Bromkalium erzeugt gleichfalls einen weissen, Jodwasserstoff und Jodkalium einen gelben, in heissem Wasser, in Essigsäure und in überschüssigem Jodkalium löslichen Niederschlag. Schwefelsäure und lösliche Sulfate scheiden weisses Bleisulfat ab, das in Wasser und verdünnten Säuren schwer löslich ist, von Aetzalkalien und von weinsaurem Ammonium aufgelöst wird, bei der Digestion mit kohlensauren Ammonium, auch mit saurem kohlensauren Natrium in kohlensaures Blei übergeht. Chromsaure Bleisalze und Reactionen auf dieselben.

Alkalien fällen gelbes Bleichromat, unlöslich in Essigsäure, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, leicht löslich in Kalium- und Natriumhydroxyd, daraus durch Essigsäure fällbar. Kohlensaure, phosphorsaure, arsensaure und oxalsaure Salze fällen das Blei in Gestalt entsprechender Verbindungen, die insgesammt in überschüssigen Alkalien löslich sind. Ammoniak fällt basische Salze oder Bleihydroxyd, das unlöslich im Ueberschusse des Fällungsmittels ist. Kalium- und Natriumhydroxydlösungen fällen gleichfalls Bleihydroxyd, das im Ueberschusse des Fällungsmittels sich löst.

Quantitative Bestimmung.

Quantitativ wird das Blei, wenn die Beschaffenheit der Lösung einen Zusatz von Alkohol verträgt, als schwefelsaures Blei bestimmt, oder man scheidet das Blei aus der Lösung, die kein anderes fällbares Metall enthalten darf, mit Schwefelwasserstoff ab und glüht den gewaschenen und getrockneten Niederschlag, nachdem man das Filter verbrannt und etwas Schwefelpulver dazugemischt hat, im Wasserstoffstrome bis zum constanten Gewichte. Aus den meisten Bleiverbindungen lässt sich das Blei durch Schmelzen mit dem vier- bis sechsfachen Gewichte Cyankalium metallisch abscheiden und als solches, nachdem es zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen worden ist, dem Gewichte nach bestimmen.

Nachweis von Blei in Gebrauchsgegenständen und Genussmitteln.

Soll Blei in Farben, Kochgeschirren, anderen Gebrauchsgegenständen, in Genuss- oder Nahrungsmitteln nachgewiesen werden, so wird, je nachdem das Untersuchungsobject der directen Anwendung der charakteristischen Reagentien zugänglich ist, verschieden vorgegangen. Bleihältige, weisse Farben verrathen sich zumeist schon beim Betupfen mit starkem Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelammonium durch die eintretende Schwärzung. Aus schlecht glasirten Thongefässen lässt sich das lose, gebundene Blei schon durch Kochen mit gewöhnlichem Essig in Lösung bringen und dann weiter prüfen. Soll überhaupt ein Email oder eine Glasur auf einen Bleigehalt geprüft werden, so behandelt man derlei Gefässe mit verdünnter Salpetersäure, und wenn die Glasur dadurch angegriffen erscheint, so dampft man die salpetersaure Lösung zur Trockene ab, nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf und prüft die erhaltene Lösung. Schwerer angreifbare Glasuren und Emaile sucht man von der Unterlage abzulösen und schliesst dieselben in der pag. 93, §. 177, angegebenen Weise auf. In Flüssigkeiten — Wasser, Wein etc. — lässt sich nach dem Ansäuern mit Salzsäure entweder direct die Anwesenheit des Bleies durch Schwefelwasserstoff nachweisen, oder man dampft dieselben unter Zusatz von Salpetersäure zur Trockene ab und prüft den Rückstand. Hat man Sulfate in demselben zu vermuthen, so behandelt man ihn mit Kalilauge und fällt aus dieser durch Zusatz von Schwefelwasserstoff das Blei.

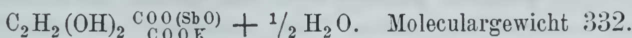
Sind grössere Mengen organischer Substanz vorhanden, in welchen Blei nachzuweisen ist, so trocknet man dieselben zunächst scharf und bringt sie dann durch gesteigertes Erhitzen zur Verkohlung. Ist diese vollständig erreicht, so kocht man die kohlige Masse mit Salpetersäure aus und untersucht die dadurch erhaltene Lösung.

Statt durch Verkohlung kann die organische Substanz auch durch Salzsäure und chlorsaure Kaliumlösung zerstört und die erhaltene Flüssigkeit durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff auf Blei geprüft werden.

Als charakteristische Reagentien auf Blei können verdünnte Schwefelsäure, und in neutral oder nur schwach sauer reagirenden Lösungen chromsaures Kalium und Jodkalium verwendet werden, die durch ihre charakteristisch gefärbten Niederschläge als bestätigende Reactionen Anwendung finden können.

Stibium- (Antimon-) Präparate.

Stibium Kalio tartaricum. Weinsaures Kaliumantimonoxyd.



$C_2H_2(OH)_2 {}^{COO(SbO)}_{COOK} + {}^1/_2 H_2O$. Moleculargewicht 332.

Kalium stibio tartaricum. Tartarus stibiatus. Tartarus emeticus. Brechweinstein.

Behufs Darstellung des Brechweinsteins werden 4 Theile reines Antimonoxyd mit 5 Theilen kalkfreiem Weinstein und 40 Theilen destillirtem Wasser in einer Porzellanschale unter häufigem Umrühren und Ersatz des verdunstenden Wassers so lange im Wasserbade erwärmt, bis nahezu Alles gelöst ist. Die aufgekochte filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten Krystalle ab, die gesammelt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Aus der Mutterlauge wird unter Zusatz von etwas Antimonoxyd und durch weiteres Eindampfen eine zweite Krystallisation gewonnen, die, falls sie nicht völlig weiss wäre, durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt wird.

Der Brechweinstein bildet farblose, durchsichtige, aber leicht verwitternde **Eigenschaften.** rhombische Octaëder, die an der Luft beim Aufbewahren weiss und undurchsichtig werden. Bei wenig über 100° verlieren sie ihren ganzen Krystallwassergehalt, bei 200° tritt auch der Hydroxylwasserstoff in Form von Wasser aus, indem die Antimonaffinitäten an dessen Stelle treten, wodurch ein sogenannt basisches Salz, Antimonkaliumtartrat, entsteht. $C_2H_2O_2Sb{}^{OCO}_{COOK}$. Beim Auflösen in Wasser geht diese Verbindung wieder in gewöhnlichen Brechweinstein über. Letzterer bildet auch mit Weinsäure und mit Weinstein krystallinische Verbindungen, von welchen erstere leicht, letztere kaum in Wasser löslich ist.

Der Brechweinstein löst sich bei 15° in 17·5 Theilen, bei 100° in 2 Theilen Wasser, in Alkohol ist er unlöslich, dagegen nimmt Glycerin in der Wärme denselben auf. Die wässerige Lösung reagirt sauer, schmeckt süsslich, dann widrig metallisch und erregt Brechen. Aus den wässerigen Lösungen wird durch Aetzalkalien, durch Ammoniak, sowie durch Alkalicarbonate Antimonoxyd gefällt, das im Ueberschuss des Alkali, aber nicht des Ammoniaks oder Alkalicarbonates löslich ist. Auch Kalk- und Barytwasser rufen in Brechweinsteinlösungen Fällungen hervor. Aus Lösungen des Brechweinsteins in Glycerin bewirken die ätz- und kohlensauren Alkalien selbst in der Wärme keine Fällung. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure bewirken aus solcher Lösung weisse Niederschläge von $Sb(OH)_3$, im Ueberschusse dieser Säuren sowie der Weinsäure erfolgt wieder Lösung. Arsensäure aber, Phosphorsäure, Oxalsäure, Gerbsäure scheiden Niederschläge aus, die im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich sind. Schwefelwasserstoff gibt in verdünnten Lösungen (1 : 200) nur eine röthliche Färbung, erst auf Zusatz einer Mineralsäure oder von Mineralsalzen erfolgt Ausscheidung von rothem Schwefelantimon. Unterschwefligsaures Natrium bewirkt beim Kochen Ausscheidung von scharlachrothem Schwefelantimon.

Die Salze der alkalischen Erden sowie mehrerer Schwermetalle scheiden aus concentrirten Brechweinsteinlösungen das Kalium aus, indem die Metalle dessen Stelle ersetzen. Quecksilberchlorid wird durch Brechweinstein in Chlorür, Kaliumchromat zu braunem Chromoxydsalz reducirt.

Die Prüfung des Brechweinsteins (vergl. Bd. III, pag. 183) wird von **Prüfung.** der Pharmacopoe auf die Anwesenheit von Weinsäure und Antimon und auf die allfällige Verunreinigung mit Arsen beschränkt. Will man über die Beschaffenheit des Präparates genauere Auskunft, so wäre auch zunächst auf die Löslichkeit in Wasser, auf die Anwesenheit von Weinstein, Calciumverbindungen, sowie von fremden Metallen Bedacht zu nehmen.

Schüttelt man 1 Theil gepulverten Brechweinstein mit 15 Theilen destillirtem Wasser von gewöhnlicher Temperatur und bleibt hiebei ein ungelöster Rückstand, so kann derselbe von beigemengtem oder von mit dem Brechweinstein verbundenen Wein-

stein veranlasst sein. In beiden Fällen entwickelt sich Kohlensäure, wenn man auf denselben einige Tropfen kohlensaurer Natriumlösung fallen lässt. Auf Calciumverbindungen wäre derart zu prüfen, dass man die aus 1 Theil Brechweinstein und 20 Theilen Wasser bereitete Lösung mit etwa dem halben Volum Ammoniak erwärmt und filtrirt; im Filtrate lässt sich durch Oxalsäure das Calcium nachweisen, Theile des Filtrates können noch zur Prüfung auf etwa vorhandene Oxalsäure mittelst Gypslösung, auf Chloride mittelst Silberlösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure verwendet werden. Zur Prüfung auf fremde Metalle, es kommen zunächst Blei, Kupfer, Zink und Eisen in Betracht, versetzt man die wässerige Lösung (1 : 20) mit soviel Natronlauge, dass der anfänglich entstandene Niederschlag wieder gelöst wird, sodann mit starkem Schwefelwasserstoffwasser; die genannten Metalle kommen zur Fällung, oder es tritt bei deren spurenweisen Gegenwart eine dunkle Färbung ein.

Die Arsenprobe der Pharmacopoe wird nicht für sehr geringe Mengen als zuverlässig angesehen. Uebergiesst man gleiche Mengen Brechweinstein, Eisenpulver und Zinkfeile in einem Entwicklungskölbchen, in das eine im Winkel gebogene Glasröhre eingefügt wird, erwärmt und lässt man das reichlich entwickelte Wasserstoffgas durch eine Silberlösung streichen, so wird, wenn Arsen vorhanden ist, diese zersetzt und in der abfiltrirten Flüssigkeit Arsen nachzuweisen sein (vergl. pag. 264 und 270). Löst man Brechweinstein in concentrirter Salzsäure, setzt einige Tropfen Zinnchlorürlösung zu und erwärmt, so bleibt die Mischung farblos, aber bei Gegenwart geringster Mengen arseniger Säure tritt braune Färbung oder Abscheidung brauner Flocken von Arsen ein.

Stibium sulfuratum aurantiacum. Orangerothes Schwefelantimon. Sb_2S_5.

Moleculargewicht 400.

Sulfur auratum Antimonii. Goldschwefel. Fünffach Schwefelantimon.

Für dieses Präparat ist die bisherige Bereitungsvorschrift wieder in die neue Ausgabe der Pharmacopoe aufgenommen worden. Das fünffach Schwefelantimon lässt sich durch directe Vereinigung von Schwefel und Antimon nicht darstellen, sondern nur durch Zerlegung eines Alkalisulfantimoniats mit einer Säure vortheilhaft gewinnen. Es zerfällt daher die gegebene Bereitungsvorschrift in zwei Theile, in die Darstellung des Natriumsulfantimoniats, des sogenannten Schlippe'schen Salzes, und in die Zerlegung desselben mit einer Säure, behufs Ausscheidung des fünffach Schwefelantimons.

Erläuterungen zur Bereitungsvorschrift.

Zur gegebenen Vorschrift ist nur zu bemerken, dass die Mengenverhältnisse annähernd aus dem Reactionschema: $4\,Sb_2S_3 + 8\,S + 9\,(Na_2CO_3 + 10\,aq) + 9\,CaO$ abgeleitet sind, indem sich bildet $5\,(SbS_4Na_3 + 9\,aq) + 3\,SbO_3Na + 9\,CaCO_3 + 45\,H_2O$. Neben diesem Hauptvorgange finden auch Nebenprocesse statt, indem das Aetznatron mit Schwefel in Gegenwirkung tritt und unter Anderem auch unterschwefligsaures Natrium entsteht. Um die Bildung dieses Salzes mehr zu beschränken, wird empfohlen, nicht zuerst den Schwefel und dann das Schwefelantimon in die Aetzlauge einzutragen, sondern das innige Gemenge beider.

Durch die gleichzeitige Einwirkung der einzelnen Bestandtheile entsteht neben Natriumsulfantimoniat auch metantimonsaures Natrium, das ungelöst zurückbleibt; dadurch wird jedoch die Ausbeute an Schlippe'schem Salze wesentlicher vermindert, als bei dem Vorgange, wo zuerst der Schwefel und dann das Schwefelantimon zugesetzt werden. Ist in Folge der lösenden Wirkung des gebildeten Schwefelnatriums auf das Schwefelantimon die Anwesenheit von unzersetztem Schwefelantimon nicht mehr erkennbar, so colirt man die erhaltene Lösung in ein gut zu schliessendes Gefäss. Den Rückstand kocht man abermals mit natronhältigem Wasser aus. Die vereinigten Flüssigkeiten lässt man in einem vor dem Zutritt der Luft geschützten Gefässe

klären, zieht hierauf die geklärte Lösung ab und dampft sie zur Krystallisation ein. Durch gute Abkühlung fördert man die Ausscheidung der Krystalle, welche rasch von der Mutterlauge zu trennen, mit natronhältigem Wasser zu waschen und sofort zu verarbeiten sind.

Das Schlippe'sche Salz bildet farblose oder schwach gelb gefärbte Tetraëder, die in 3 Theilen kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind und an der Luft in Folge Einwirkung der Kohlensäure und des Sauerstoffs sich oberflächlich mit einem kermesbraunen Ueberzug bedecken. Säuren scheiden unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff fünffach Schwefelantimon ab.

Behufs Darstellung des Goldschwefels wird die mit 5 Theilen Wasser hergestellte Lösung des Schlippe'schen Salzes in die stark verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Menge Säure entspricht nahe der theoretischen Berechnung, zweckmässiger wird ein geringer Ueberschuss verwendet. Der ausgeschiedene Niederschlag ist vor Luftzutritt geschützt, nachdem er sich abgesetzt hat, möglichst rasch und vollständig von der überstehenden, mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit zu trennen, um die Beimengung von ausgeschiedenem Schwefel zu verhüten, und nachdem er vorerst durch Decantiren so gewaschen ist, dass er nur mehr eine schwachsaure Reaction zeigt, auf einem Colatorium zu sammeln, bis zum Aufhören der sauren Reaction zu waschen, abzupressen und bei gelinder Wärme vor Abschluss des Lichtes zu trocknen.

Der Goldschwefel ist ein lockeres, dunkelorangerothes, geruch- und geschmackloses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver. Unter dem Einflusse des Lichtes und der Luft erleidet derselbe eine Veränderung, indem Dreifach-Schwefelantimon, Antimonoxyd und Oxydationsstufen des Schwefels gebildet werden. Ein derart verändertes Präparat ist missfarbig und ertheilt beim Schütteln mit Wasser oder Alkohol beiden eine saure Reaction. Durch kochenden Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und andere Lösungsmittel lässt sich ihm ein Theil Schwefel entziehen. Bei Luftabschluss erhitzt, wird der Goldschwefel in schwarzes Schwefelantimon und Schwefel zerlegt. Alkalien und Alkalicarbonate lösen den Goldschwefel. Auch Ammoniak löst denselben; in kohlensaurem Ammonium ist er unlöslich. Salzsäure löst ihn unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Calomel setzt sich mit dem Goldschwefel um in Schwefelquecksilber und Chlorantimon. Eigenschaften.

Zu den von der Pharmacopoe vorgeschriebenen Reactionen behufs Nachweis der Identität und Reinheit (vergl. Bd. III, pag. 184) wäre nur noch ergänzend zu bemerken, dass beim Schütteln einer Probe mit Wasser dieses weder eine erhebliche saure Reaction zeigen, noch einen Rückstand beim Verdampfen hinterlassen soll, der mit Lösungen von Silbernitrat oder Baryumnitrat Trübungen erzeugt. Eine fein zerriebene Probe soll mit der hundertfachen Menge Ammoniak eine nahezu vollständige Lösung geben, sonach kein Dreifach-Schwefelantimon, keinen überschüssigen Schwefel, keine erheblichere Menge Antimonoxyd (auch durch Weinsäure nachweisbar) enthalten. Fälschliche Zusätze — Ziegelmehl, Eisenoxyd etc. — geben sich beim Lösen in Kalilauge zu erkennen, da sie als Rückstand bleiben. Prüfung.

Stibium sulfuratum nigrum. Schwarzes Schwefelantimon. Antimonium crudum. Grauspiessglanz.

Das schwarze Schwefelantimon wird gegenwärtig als solches wohl nur selten arzneilich verwendet, spielt aber in der Thierheilkunde noch eine gewisse Rolle. Die Hauptmenge dieser Verbindung wird aus dem Grauspiessglanzerz durch Ausschmelzen bei niederer Temperatur, Aussaigern, gewonnen, wobei die Gangart zurückbleibt. Durch

Zusammenschmelzen von Schwefel und Antimon im Verhältnisse 3 : 7 und Umschmelzen des Productes mit Schwefel wird dieses Präparat reiner dargestellt.

Das Antimonium crudum des Handels ist dunkelbleigrau, fast schwarz, oberflächlich zuweilen bunt angelaufen, auf dem Bruche strahlig, krystallinisch, metallglänzend, luftbeständig, sehr spröde, leicht schmelzbar. Wird das geschmolzene Schwefelantimon in kaltes Wasser gegossen, so erstarrt es zu einer rothen, amorphen Masse, die allmälig sowie durch Erhitzen auf 200° wieder krystallinisch wird; an der Luft erhitzt, entwickelt sich schweflige Säure und es wird antimonsaures Antimonoxyd, Sb_2O_4, erzeugt. Salzsäure löst das Schwefelantimon, es bildet sich Antimonchlorür, $SbCl_3$ und SH_2. Salpetersäure bildet je nach der Concentration Antimonoxyd oder Metantimonsäure. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Schwefelantimon unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von schwefliger Säure in schwefelsaures Antimonoxyd. Mit Schwefelalkalimetallen bildet es Sulfosalze, Sulfantimonite.

Das Antimonium crudum enthält Arsen, Blei, Kupfer. Das Arsen ist als Schwefelarsen vorhanden und lässt sich aus dem fein gepulverten Schwefelantimon durch Digestion mit Ammoniak und Auswaschen entfernen. Die deutsche Pharmacopoe verlangt, dass das Stibium sulfuratum nigrum nicht mehr als 0·5 Procente beim Lösen in Salzsäure als ungelösten Rückstand lasse.

Kermes. Unter dem Namen Kermes, Stibium sulfuratum rubrum, sind Schwefelantimonverbindungen in manchen Pharmacopoeen noch verzeichnet, welche durch Behandeln des gepulverten Antimonium crudum mit einer kochenden Sodalösung erhalten werden. Hiebei geht ein Theil des Schwefelantimons in die Lösung über, beim Erkalten der Lösung scheidet sich amorphes Schwefelantimon in kermesbraunen Flocken ab. Da sich aber beim Kochen in der alkalischen Flüssigkeit auch aus dem Schwefelantimon Schwefelnatrium bildet und dagegen Antimonoxyd entsteht, das sich in dem überschüssig vorhandenen kohlensauren Natrium gleichfalls in der Wärme löst, aber beim Erkalten langsam ausgeschieden wird, so mengt sich dem ausgeschiedenen Schwefelantimon auch Antimonoxyd bei; das so erhaltene Product bildet den antimonoxydhältigen Kermes, dessen Beschaffenheit je nach der Concentration der Flüssigkeit, der Dauer des Kochens und der Zeit, während welcher die Flüssigkeit mit dem Niederschlag in Berührung gelassen wird, wechselt und der insbesondere umso oxydreicher ist, je länger man das ausgeschiedene Schwefelantimon mit der Lösung in Berührung lässt. Kocht man die vom Kermes abfiltrirte Flüssigkeit neuerdings mit Schwefelantimon, so wird das aus dieser Abkochung abgeschiedene Product noch antimonoxydreicher.

Oxydfreier Kermes. Da der wirksamere Bestandtheil dieses Arzneipräparates das Antimonoxyd, seine Menge aber nicht immer die gleiche ist, so hat man, um ein constanter wirksames Arzneipräparat zu erhalten, vorgeschlagen, antimonoxydfreien Kermes darzustellen. Zu dem Zwecke wird gepulvertes Schwefelantimon in Kalilauge gekocht, solange noch Lösung erfolgt. Hiebei kommt neben der Lösung von Schwefelantimon-Schwefelkalium in Folge der Einwirkung des Alkalis auf das Schwefelantimon es auch zur Bildung von metantimonigsaurem Kalium, $Sb_2S_3 + 4\,KOH = KSbO_2 + K_3SbS_3 + 2\,H_2O$. Zersetzt man diese Lösung mit einer Säure, so fällt, ohne dass es zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff kommt, nur amorphes, rothes Schwefelantimon — der oxydfreie Kermes — nieder, $KSbO_2 + K_3SbS_3 + 4\,HCl = 4\,KCl + Sb_2S_3 + 2\,H_2O$.

Crocus antimonii. Ist das angewendete Kaliumhydroxyd nicht in grossem Ueberschusse vorhanden, so vollzieht sich neben dem vorstehenden Processe ein zweiter, bei dem ein aus Antimonoxyd und Schwefelantimon und wechselnden Mengen von metantimonigsaurem Kalium bestehender, rother Körper — man hat ihm den Namen Crocus antimonii, Antimonsafran, gegeben — ausgeschieden wird, während sulfantimonigsaures Kalium in Lösung bleibt, $3\,Sb_2S_3 + 6\,KOH = (Sb_2O_3\,Sb_2S_3) + 2\,K_3SbS_3 + 3\,H_2O$.

Stibium chloratum. Antimonchlorür. $SbCl_3$. Butyrum antimonii. Liquor stibii chlorati.

Wird 1 Theil fein gepulvertes Schwefelantimon mit 4—6 Theilen concentrirter Salzsäure in einem Kolben erwärmt, so entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff und es bildet sich eine Lösung von Antimonchlorür. Durch zeitweiligen Zusatz von etwas Salpetersäure lässt sich die lösende Wirkung der Salzsäure verstärken. Ist das Schwefelantimon nahezu gelöst, so lässt man die Flüssigkeit absetzen und bringt dann die klare Lösung in eine Porzellanschale. Der Bodensatz wird über Asbest oder Glaswolle filtrirt. Die gesammelte Flüssigkeit wird etwa bis zur Hälfte eingedampft, neuerdings der Klärung überlassen und dann in eine tubulirte Glasretorte gebracht, mit einer etwas Wasser enthaltenden Vorlage lose verbunden der Destillation unterworfen. Anfänglich verflüchtigt sich Wasser, Salzsäure und Chlorarsen. Ist die Temperatur auf etwa 200° gestiegen, so prüft man, ob Tropfen des Destillates beim Einfallen in Wasser eine milchige Trübung erzeugen. Tritt dies ein, so wechselt man die Vorlage und fängt das nunmehr übergehende Antimonchlorür für sich auf. Da das Antimonchlorür beim Erkalten krystallinisch erstarrt, so ist darauf zu sehen, dass der Hals der Retorte so warm gehalten werde, dass das Antimonchlorür flüssig bleibt. Gegen Ende der Destillation findet in Folge Abscheidung von Chlorblei ein stossendes Sieden statt; man unterbricht daher die Operation, um die Verunreinigung des Destillates mit Chloreisen und Chlorblei zu vermeiden. Darstellung.

Für pharmaceutische Zwecke stellt man aus dem Destillat den Liquor stibii chlorati dar, indem man dasselbe in Wasser, dem das gleiche Gewicht reiner concentrirter Salzsäure zugesetzt wurde, löst und auf das geforderte specifische Gewicht (1·34—1·36) verdünnt.

Das Dreifach-Chlorantimon bildet eine weisse, durchscheinende, blätterig krystallinische, weiche (daher Butyrum genannte) Masse, die bei 72° schmilzt, bei 223° siedet. Im verflüssigten Zustande mischt es sich mit Eisessig, Benzol, absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Glycerin. An der Luft zerfliesst es, Wasserzusatz veranlasst Trübung, Weinsäure-, Glycerinzusatz vermittelt klare Lösungen, die dann selbst durch grössere Wassermengen nicht bleibend getrübt werden. Eigenschaften.

Wird Antimonchlorür mit viel Wasser zusammengebracht, so scheidet sich basisches Chlorantimon — Algarothpulver — ab, dessen Zusammensetzung je nach der Menge und Temperatur des Wassers und der Dauer des Auswaschens eine verschiedene ist. Kaltes Wasser bildet vorwiegend $SbOCl$, heisses Wasser dagegen eine Verbindung von $2 SbOCl + Sb_2O_3$. Vollständig lässt sich dem Oxychlorid das Chlor durch Erwärmen mit Sodalösung entziehen.

Um das Antimon in Lösungen nachzuweisen, benützt man vor Allem den Schwefelwasserstoff, der aus sauren Lösungen orangerothes Schwefelantimon fällt, das in Schwefelammonium leicht, in Ammoniak wenig (1 : 300), in kohlensaurem Ammonium gar nicht löslich ist. Gibt man einen Tropfen Antimonlösung auf ein Platinschälchen und in denselben ein Körnchen Zink, so bedeckt sich das Platinschälchen im weiten Umfang mit einem schwarzen, festhaftenden, auch in heisser Salzsäure unlöslichen Ueberzug. Zinnchlorür gibt unter diesen Umständen auch einen grauen, aber in Salzsäure leicht löslichen Anflug. Im Marsh'schen Apparate bilden Antimonlösungen Antimonwasserstoff, dessen Unterscheidung von Arsenwasserstoff pag. 271 ff. erörtert ist.

Zinkverbindungen.

Zincum aceticum. Essigsaures Zink. $(C_2H_3O_2)_2Zn + 2 H_2O$.

Moleculargewicht 219.

Zinkacetat.

Dieses noch in arzneilicher Verwendung stehende Präparat wird durch Auflösen von eisenfreiem Zinkoxyd in Essigsäure bei gelinder Wärme dargestellt. Enthielte das

Zinkoxyd Blei, so gibt man einen Streifen eisenfreies Zink in die Lösung, wodurch die fremden Metalle ausgefällt werden.

Eigenschaften. Das Zinkacetat scheidet sich beim Erkalten seiner wässerigen Lösung in weissen, sechsseitigen Tafeln oder Schuppen ab, die 2 Molecüle Krystallwasser enthalten. Beim Verdunsten aus heisser Lösung bilden sich krystallinische Krusten, die 1 Molecül Wasser gebunden haben. Das erstere Salz verwittert an der Luft, mit dem Krystallwasser entweichen auch kleine Mengen Essigsäure unter Bildung eines basischen Salzes. Beim stärkeren Erhitzen wird das Zinkacetat zersetzt; aus dem entstandenen basischen Salze wird schliesslich kohlehältiges Zinkoxyd, Kohlensäure und Aceton abgeschieden.

Das Zinkacetat löst sich in 2·7 Theilen kalten, in $1^1/_2$ Theilen kochenden Wassers zu einer sauer reagirenden, unangenehm metallisch schmeckenden Flüssigkeit; von concentrirtem Weingeist sind in der Kälte 36, in der Siedehitze 2 Theile erforderlich. Beim längeren Kochen wässeriger Lösungen scheidet sich namentlich bei grösserer Verdünnung schwer lösliches, nicht krystallinisches, basisches Salz ab, das auch entsteht, wenn man neutrale Lösungen mit Zinkoxyd erwärmt.

Prüfung. Das Präparat muss sich im doppelten Gewichte heissen Wassers klar lösen, darf beim Verdünnen mit Wasser kein basisches Salz abscheiden, muss mit Schwefelwasserstoff einen rein weissen Niederschlag geben, und die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung muss, vom Schwefelzink abfiltrirt, ohne Rückstand verdunsten. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure darf keine Schwärzung, von organischen Stoffen bewirkt, eintreten.

Zincum chloratum. Chlorzink. $ZnCl_2$. Moleculargewicht 136. Butyrum zinci. Zinkchlorid.

Bereitung. Das Chlorzink wird durch Auflösen des metallischen Zinks in Salzsäure, wobei man etwas Zink ungelöst lässt, oder durch Auflösen des Zinkoxyds oder Zinkcarbonats in Salzsäure erhalten. Um aus der Lösung das Eisen zu entfernen, leitet man Chlor in dieselbe, erwärmt und fällt durch Zinkoxyd das Eisenhydroxyd. Behufs Entfernung anderer, fremder Metalle lässt man etwas Zink in der gesättigten Lösung im Ueberschusse, filtrirt schliesslich die Lösung durch Asbest und dampft sie unter Umrühren ein. Im Wasserbade kann die Lösung nur so weit gebracht werden, dass sich an der Oberfläche Kryställchen ausscheiden; die bei 0° erkaltete Lösung bildet grosse Krystalle, die 3 Molecüle Wasser enthalten und schon bei 7° schmelzen. Bei weiterem Eindampfen über freiem Feuer kommt es leicht zur Ausscheidung eines basischen Salzes, welche durch zeitweisen Zusatz von Salzsäure zu beschränken ist. Das trockene Salz hat ein undeutlich krystallinisches Gefüge, es schmilzt in gelinder Rothgluth und wird behufs besserer Aufbewahrung und Handhabung in Stängelchen gegossen. Diese sind in best verschlossenen Gefässen zu bewahren.

Eigenschaften. Das Chlorzink ist schwer völlig oxyd- und zugleich wasserfrei herzustellen; eine schwache Zersetzung ist beim Eindampfen zur völligen Trockene nicht zu vermeiden. Es bildet eine weisse, bröckliche, wenn geschmolzen, porzellanartige, harte Masse, die stark ätzend wirkt, äusserst begierig Wasser anzieht und zerfliesst. Es lässt sich durch eine Weingeistflamme zum Schmelzen bringen, höher erhitzt sublimirt es unter Rücklass eines Rückstandes von basischem Chlorzink. In Wasser und Alkohol löst sich das Salz sehr leicht zu einer, wenn oxydfrei, klaren Flüssigkeit, die bei mässiger Concentration Papier, Stärkemehl u. s. w. zum quellen bringt. Durch Oxyd getrübte Lösungen werden auf Zusatz von Salzsäure leicht klar. Mit Zinkoxyd digerirt, bilden sich Oxychloride, die anfangs eine plastische, allmälig erhärtende Masse bilden, daher zu Kitt verwendbar sind. Mit Salmiak und Alkalichloriden bildet das Chlorzink in verschiedenen Verhältnissen krystallisirbare Doppelverbindungen.

Prüfung. Das Chlorzink muss (vergl. Bd. III, pag. 206) sich in Wasser und Alkohol vollständig lösen, eine leichte Trübung soll durch zugesetzte Salzsäure sofort

verschwinden und durch Zusatz eines mehrfachen Volums Alkohol nicht weiter in Folge Ausscheidung fremder Salze getrübt werden. Ammoniak soll einen weissen, im Ueberschusse von Ammoniak leicht löslichen Niederschlag geben, die ammoniakale, klar gebliebene Lösung nach Einleiten von Schwefelwasserstoff rein weisses Schwefelzink abscheiden und die von Zinksulfür abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdampfen nach Verflüchtigung der Ammoniumsalze keinen feuerfesten Rückstand (alkalische Erden, Alkalien) hinterlassen. Eine Probe, in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, soll auf Zusatz von Schwefelcyankalium nicht roth — durch Eisenchlorid — gefärbt werden.

Zincum oxydatum. Zinkoxyd. ZnO. Moleculargewicht 81.
Flores zinci. Zinkblumen. Zinkweiss.

Für den technischen Gebrauch wird das Zinkweiss entweder durch Glühen des mit Kohle gemengten, natürlichen, kohlensauren Zinks, Galmeis, oder durch Erhitzen des metallischen Zinks in einem Luftstrom, in dem die Dämpfe des Metalls zu Oxyd verbrennen und in Kammern aufgefangen werden, gewonnen. Zu arzneilichen Zwecken geeignetes Zinkoxyd muss jedoch aus dem auf nassem Wege dargestellten reinen kohlensauren Zink, welches man aus eisenfreiem, schwefelsauren Zink erhält, indem man die Lösung in eine kochende Lösung von kohlensaurem Natrium einträgt, bereitet werden. Der entstandene, dichte, sich leicht absetzende Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht und vollständig ausgewaschen, bis keine Schwefelsäurereaction im Waschwasser mit Chlorbaryum erhalten wird. Das getrocknete Zinkcarbonat kann in einem Glaskolben über freiem Feuer vollkommen in Zinkoxyd überführt werden, nur ist es räthlich, das Erhitzen mit kleineren Mengen auszuführen; dem Kolben gibt man eine geneigte, horizontale Lage, damit die neben der Kohlensäure entweichenden Wasserdämpfe sich nicht im aufgerichteten Halse condensiren und durch Zurückfliessen ein Springen des Kolbens veranlassen können. Durch öfteres Umwenden des Kolbens sorgt man dafür, dass die oberen Schichten gleichfalls der stärkeren Hitze der Kolbenwandung ausgesetzt, die gleichförmige Mischung gefördert werde. Der Kolbeninhalt zeigt, insolange Kohlensäureentwicklung stattfindet, eine wallende Bewegung, er nimmt eine gelbe Färbung an. Die Zersetzung ist beendet, wenn der Inhalt ruhig an der Stelle liegen bleibt. An einer herausgenommenen Probe, die mit wenig Wasser angerührt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wird, überzeugt man sich, ob noch Kohlensäureentwicklung stattfindet. Um die letzten Spuren von Zinksulfat, die dem Carbonate anhaften, zu entfernen, kocht man die erkaltete Masse wiederholt mit destillirtem Wasser aus. Darstellung.

Das durch Verbrennen der Zinkdämpfe oder durch Erhitzen des kohlensauren Zinks dargestellte Zinkoxyd ist ein sehr lockeres, unschmelzbares, in der Hitze vorübergehend gelbes, bei gewöhnlicher Temperatur weisses, amorphes Pulver, das in Wasser, Glycerin, Zuckerlösung vollkommen unlöslich ist und vollkommen frei von Alkali auch das empfindlichste Lackmuspapier nicht verändert. In Säuren löst es sich leicht; durch Wasserstoff lässt es sich sehr schwer, durch Kohle dagegen leicht zu Metall reduciren. Im Sauerstoffstrom hohen Temperaturen ausgesetzt, geht es in hexagonale Krystalle über. Diese finden sich in den Zinköfen vor. An der Luft aufbewahrt, zieht es Kohlensäure an. Eigenschaften.

Das Zinkweiss des Handels ist gewöhnlich sehr verunreinigt. Es enthält Blei, Eisen, Cadmium, metallisches Zink, mitunter auch Schwefelzink. Beim Auflösen in verdünnten Säuren findet in letzteren Fällen Gasentwicklung statt; diese kann jedoch auch durch Kohlensäure verursacht sein. Behandlung mit stärker verdünnter Essigsäure gibt Aufschluss, indem diese das Zink nur sehr langsam, das Schwefelzink nicht angreift und beide daher ungelöst bleiben.

Die Pharmacopoe fordert (vergl. Bd. III, pag. 207), dass die klare, essigsaure Lösung nach Ausfällung des Zinks mittelst Schwefelwasserstoff ein Filtrat gebe, welches durch überschüssiges Ammoniak nicht getrübt werden darf, selbst wenn Prüfung.

Proben mit Oxalsäure (Calcium-) oder phosphorsaurem Natrium (Magnesiumverbindungen) versetzt werden. Collectiv könnte über die Menge derartiger Verunreinigungen ein Aufschluss erhalten werden, wenn eine grössere Probe der ammoniakalen Lösung zur Trockene verdunstet wird. Reines Zinkoxyd hinterlässt in diesem Falle keinen Rückstand, vorausgesetzt, es wurde durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt. Wäre das gefällte Schwefelzink nicht rein weiss, so sind demselben fremde Schwefelmetalle beigemischt.

Charaktere der Zinksalze. Die Zinksalze sind farblos, folgen in ihren Löslichkeitsverhältnissen den Säuren, die sie enthalten; sie reagiren sauer, schmecken widrig metallisch; durch andere Metalle wird das Zink aus seinen Lösungen metallisch nicht ausgeschieden, wohl aber durch den elektrischen Strom. In der Glühhitze werden die Salze zersetzt, welche flüchtige oder in der Hitze zersetzbare Säuren enthalten.

Schwefelwasserstoff fällt aus alkalisch reagirenden Lösungen das Zink vollständig als weisses Schwefelzink, aus Lösungen, die freie Mineralsäuren enthalten, dagegen gar nicht, aus den Lösungen normaler Salze unvollständig. Versetzt man aber die mit Mineralsäuren gebildeten Zinksalzlösungen mit essigsaurem Alkali in einer zur vollständigen Umsetzung genügenden Menge, so findet durch Schwefelwasserstoff nahezu vollkommene Fällung statt, indem das Schwefelzink nur sehr wenig in Essigsäure löslich ist. Das Schwefelzink ist in Mineralsäuren leicht, in Schwefelalkalien gar nicht löslich; ebenso wenig löst es sich in caustischen Alkalien. Die Hydroxyde von Kalium und Natrium, ebenso Ammoniak, fällen Zinkhydroxyd, das jedoch im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist; zu kohlensaurem Ammonium verhalten sich die Zinklösungen in gleicher Weise. Die Carbonate, Phosphate und Oxalate der Alkalien erzeugen weisse Fällungen, welche in verdünnten Säuren, aber auch in caustischen Alkalien und Ammoniak löslich sind. Der mit kohlensaurem Alkali bewirkte Niederschlag löst sich auch in Chlorammonium zum Unterschied von der Thonerde, die zwar auch durch kohlensaures Alkali gefällt, aber von Salmiaklösungen nicht aufgenommen wird. Ferrocyankalium gibt mit Zinksalzen einen weissen, Ferridcyankalium einen gelbrothen Niederschlag. Salzsäure löst beide Niederschläge, ersteren jedoch schwieriger.

Behufs quantitativer Bestimmung führt man die Zinkverbindungen entweder in Schwefelzink oder in Zinkcarbonat über. Das Schwefelzink wird als solches gewogen, das Carbonat aber zu dem Zwecke in Zinkoxyd verwandelt.

Zincum sulfuricum. Schwefelsaures Zink. $ZnSO_4 + 7 H_2O$.

Moleculargewicht 287.

Vitriolum album, s. zinci. Weisser Vitriol. Zinksulfat.

Der gemeine, weisse Vitriol — Galitzenstein — wird durch Auslaugen der gerösteten Zinkblende erhalten. Derselbe ist mit anderen schweren Metallen und Magnesium stark verunreinigt und eignet sich daher wenig zur Darstellung des reinen Zinkvitriols.

Darstellung. Um diesen zu erhalten, wird entweder metallisches Zink oder Zinkoxyd in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die erhaltene Lösung digerirt man mit metallischem Zink, um Antimon, Arsen, Blei, Kupfer, Cadmium, Zinn auszufällen. Wäre derart die Entfernung derselben nicht vollkommen, so müsste dieselbe durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bewirkt werden. Am schwierigsten gelingt die Entfernung des Eisens und noch schwerer die des Magnesiums, weshalb magnesiumhältige Materialien bei der Darstellung besser von vorneweg auszuschliessen sind. Um das Eisen zu entfernen, leitet man in die stärker verdünnte Lösung einen Strom Chlorgas oder setzt unter Schütteln derselben Brom zu, bis die Flüssigkeit von dem einen oder anderen gefärbt erscheint, und lässt etwa 24 Stunden, gut bedeckt, die Mischung stehen. Ist nach dieser Zeit der Geruch nach Chlor oder Brom noch deutlich wahrnehmbar, so erwärmt man die Lösung und setzt derselben mit Wasser zu einem Brei

verriebenes Zinkoxyd zu. Unter zeitweiligem Umschütteln lässt man die Mischung 12 Stunden stehen. Zeigt eine nach dieser Zeit herausgenommene Probe durch Gerbsäurelösung oder durch Schwefelcyankalium keine Reaction auf Eisen, so wird die Lösung filtrirt und zur Krystallisation verdampft, nachdem man der abfiltrirten Flüssigkeit etwas Schwefelsäure zugesetzt hat. Die nach dem Eindampfen und Erkalten erhaltenen Krystalle lässt man auf einem Trichter abtropfen und wäscht sie sodann mit kleinen Mengen kalten Wassers, bis keine Chlorreaction mit Silbernitrat erhalten wird. Die Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Das Zinksulfat krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Molecülen Krystallwasser in farblosen, durchsichtigen, rhombischen Säulen, bei rascher Krystallisation in Nadeln, welche in ihrem Aeusseren von der im Handel gewöhnlichen Form des Bittersalzes nicht zu unterscheiden, auch mit letzteren isomorph sind, weshalb sich auch nicht durch Umkrystallisiren beide Salze von einander trennen lassen. Die Krystalle verwittern an der Luft, verlieren bei 100^0 6 Molecüle Krystallwasser und werden bei 110^0, einem Luftstrom ausgesetzt, langsam völlig wasserfrei. Aus Lösungen, die über 30^0 warm sind, scheiden sich Krystalle mit minderem Wassergehalte (5 Molecüle) ab. Es sind Salze mit 1, 2, $3^1/_2$, 6 Molecülen Krystallwasser dargestellt. Eigenschaften.

Das Zinksulfat löst sich sehr leicht, bei 15^0 1 Theil Salz in 0·66 Theilen Wasser, wenig in Weingeist, fast nicht in absolutem Alkohol. Mit schwefelsauren Alkalien bildet der Zinkvitriol Doppelsalze, beim Kochen mit Zinkoxyd entstehen basische Verbindungen.

Bei Prüfung des Zinkvitriols (vergl. Bd. III, pag. 208) ist vorzüglich auf eine Verwechslung oder Beimengung von Bittersalz Bedacht zu nehmen. Die Verwechslung ist leicht zu erkennen; der verschiedene Geschmack beider Salze, die saure Reaction des Zinksulfats und die Fällbarkeit mit Schwefelammonium geben sofort Aufschluss. Eine Beimengung lässt sich nachweisen, indem man die Lösung des Zinksulfats mit Schwefelammonium fällt und im Filtrate das Magnesium durch phosphorsaures Natrium unter Zusatz von Ammoniak niederschlägt. Eine andere Probe dieses Filtrats kann collectiv auf die Anwesenheit von Alkalien und alkalischen Erden untersucht werden, indem man dieselbe zur Trockene verdunstet und zur Verjagung der Ammoniaksalze den Rückstand glüht; findet keine vollständige Verflüchtigung statt, so sind dieselben vorhanden. Das Präparat bedarf einer besonderen Prüfung auf einen Arsengehalt, der im Marsh'schen Apparate nachzuweisen ist. Prüfung.

Alkohole und Abkömmlinge derselben.

Aether. $H_3C\,CH_2\,O\,CH_2\,CH_3$. Moleculargewicht 74. **Aethyläther.**

Die Bezeichnung Aether ist ein Collectivname für eine Gruppe von meist sehr flüchtigen, leicht entzündlichen Verbindungen, die aus Alkoholen sich ableiten, indem ihr Hydroxylwasserstoff durch das Alkoholradical ersetzt ist. CH_3OH ist Methylalkohol, CH_3OCH_3 ist der Methyläther. Sind die durch Sauerstoff miteinander verbundenen Alkoholradicale die gleichen, so nennt man den betreffenden Aether einfach, sind sie verschieden, gemischt. Der Methyläther ist ein e i n f a c h e r, dagegen der Methyläthyläther, $CH_3OC_2H_5$, ein g e m i s c h t e r A e t h e r. Ist der Hydroxylwasserstoff des Alkohols durch Säureradicale ersetzt, so nennt man den Aether z u s a m m e n g e s e t z t, z. B. $CH_3O(C_2H_3O)$ essigsaurer Methyläther. Tritt hiebei eine mehrbasische Säure ein, und zwar nur mit einem Hydroxyl, so wird die Verbindung A e t h e r s ä u r e genannt. $CH_3O\,SO_2(OH)$ Methylschwefelsäure. Vorbemerkungen.

Zur Darstellung der Aether führen folgende Methoden.

1. Man erhitzt eine Mischung von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure in bestimmten Verhältnissen zum Sieden und lässt in die siedende Flüssigkeit in dem

Verhältnisse Alkohol zufliessen, als ätherhältiges Destillat abdestillirt. Hiebei entsteht zuerst Aetherschwefelsäure, welche durch den zufliessenden Alkohol wieder in Aether und Schwefelsäure neben Wasser zerfällt, so dass die Schwefelsäure immer wieder regenerirt wird, während der gebildete Aether mit dem zugleich abgeschiedenen Wasser abdestillirt. $C_2H_5OH + H_2SO_4 = (C_2H_5)HSO_4 + H_2O$ und aus $(C_2H_5)HSO_4 + C_2H_5OH$ wird $C_2H_5OC_2H_5 + H_2SO_4$.

Lässt man auf Silberoxyd die Jodverbindungen der Alkoholradicale oder letztere auf die Natriumverbindungen der Alkohole einwirken, so entsteht in beiden Fällen gleichfalls der Aether. $Ag_2O + 2CH_3J = 2AgJ$ und CH_3OCH_3; desgleichen $CH_3J + NaOCH_3$ geben $NaJ + CH_3OCH_3$. Die letztere Methode wird vorzüglich benützt, um gemischte Aether darzustellen.

Die Aether sind beständigere Verbindungen. Ammoniak, Aetzalkalien, Alkalimetalle, verdünnte Säuren, Phosphorsäureanhydrid wirken nicht auf sie ein. Auch gegen Oxydationsmittel sind sie widerstandsfähiger als die Alkohole.

Den Typus für diese Verbindungen stellt der aus Weingeist erhaltene Aether dar; man hat ihn in früherer Zeit, indem man ihn für eine umgewandelte Schwefelsäure ansah, Aether sulfuricus, Schwefeläther benannt; nachdem nachgewiesen wurde, dass er keinen Schwefel enthält, war die Bezeichnung nicht mehr haltbar, wesshalb er schlechtweg den Namen Aether erhielt, und diese Bezeichnung ist ihm geblieben, wiewohl dieselbe auch auf die ganze Gruppe gleich constituirter Verbindungen übertragen worden ist. Richtiger wäre die Benennung Aethyläther, weil er das Alkoholradical Aethyl enthält.

Bereitung. Der Aethyläther wird im Grossen fabriksmässig nach dem vorerwähnten Verfahren erzeugt. Es wird ein Gemisch aus 9 Theilen concentrirtester Schwefelsäure mit 5 Theilen 95procentigem Alkohol auf etwa 140—145° erhitzt und durch eine Zuflussröhre, die in die siedende Flüssigkeit eintaucht, derartig Alkohol in den Destillirapparat geleitet, dass das Sieden nicht unterbrochen wird. Hält man die Mischung bei ihrer Siedetemperatur von 140—145° möglichst constant, so geht der Aetherbildungsprocess nach dem oben gegebenen Schema so lange vor sich, als Alkohol in der siedenden Flüssigkeit vorhanden ist. Sowie jedoch letzterer mangelt, tritt eine andere Zersetzung ein; die Aetherschwefelsäure, $C_2H_5OSO_2(OH)$, zersetzt sich in H_2SO_4 und Aethylen C_2H_4. Es liegt also im Interesse der Fabrication, den Alkoholzusatz so zu regeln, dass gerade soviel zufliesst, als Aether abdestillirt. Bis in's Unendliche geht indess der Aetherbildungsprocess doch nicht fort, weil einerseits durch zurückgehaltenes Wasser die Schwefelsäure an ihrer ätherbildenden Kraft geschwächt wird, anderntheils secundäre Producte allmälig sich anhäufen und der Aetherbildung eine Grenze setzen. Wie entfernt diese liegt, mag man daraus ermessen, dass beim Grossbetriebe 600 Kilogramme Schwefelsäure von 1·84 specifischem Gewicht in 40 Tagen nicht weniger als 40·000 Kilogramme Alkohol ätherificiren.

Die Nebenproducte, die während der Aetherbildung in grösserer Menge, namentlich dann gebildet werden, wenn die Temperatur über 145° hinaus geht, sind: Schweflige Säure, Kohlensäure, Aethylen, das durch Polymerisirung theils in festes Aetherin, theils in flüssiges Aetherol übergeht. Diese beiden Körper neben gleichzeitig gebildetem schwefligsaurem Aethyläther, $(C_2H_5)_2SO_3$, und Schwefelsäureäthyläther, $(C_2H_5)_2SO_4$, stellen mit ketonhältigen Verbindungen das im rohen Aether spurenweise enthaltene schwere Weinöl dar.

Das gewonnene Destillat scheidet sich in zwei Schichten; die untere wässerige enthält wenig Aether, die obere ätherhältige enthält auch Wasser und Alkohol nebst schwefliger Säure und den Bestandtheilen des schweren Weinöls. Man trennt die ätherhältige von der wässerigen Schichte, schüttelt erstere, um die schweflige Säure zu binden, die zusammengesetzten Aether zu zerlegen und zugleich auch den Alkohol theilweise zu entfernen, mit Kalkmilch, hebt die Aetherschichte abermals ab und schüttelt, um die letzten Alkoholreste wegzubringen, dieselbe wiederholt mit Wasser. Um auch das vom Aether aufgenommene Wasser zu binden, behandelt man denselben

mit Chlorcalcium. Schliesslich wird der Aether aus dem Wasserbade rectificirt. Bei der fabriksmässigen Darstellung unterwirft man geradezu den mit Kalkmilch behandelten rohen Aether der Destillation, wobei die Dämpfe in continuirlichen, auf dem Principe der fractionirten Destillation construirten Colonnenapparaten condensirt werden.

Für wissenschaftliche Zwecke befreit man den Aether von den letzten Spuren Wasser und Alkohol derart, dass man den Aether nach mehrtägiger Berührung mit blankem Natrium aus dem Wasserbade rectificirt.

Die Aetherrectificationsapparate dürfen nicht geschlossen sein, weil wegen der grossen Spannung der Aetherdämpfe leicht Unfälle eintreten können. Wegen der leichten Entzündbarkeit der Aetherdämpfe und ihrer grossen Explosionsfähigkeit, wenn sie mit Luft gemengt sind, muss von den Gefässen, welche zur Aufnahme von Aether dienen, jede Flamme und jeder glühende Körper ferne gehalten werden.

Der Aether ist eine neutrale, farblose, äusserst bewegliche, lichtbrechende Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruche und brennendem Geschmack; er verdampft unter starker Wärmebindung so rasch, dass aus geringer Höhe fallende Tropfen verflüchtigt sind, bevor sie den Boden berühren. Er siedet bei 34·9°. Sein specifisches Gewicht bei 15° ist 0·71888 (nach anderen Angaben 0·720). Der Aetherdampf hat das specifische Gewicht 2·585 (Luft = 1), er ist ebenso leicht entzündlich wie der flüssige Aether und verpufft, mit Luft gemengt, ausserordentlich heftig. Es erfordert daher die Aufbewahrung sowie die Handhabung des Aethers ausserordentliche Vorsicht. Eigenschaften.

Mit Alkohol mischt sich der Aether in allen Verhältnissen; schüttelt man aber gleiche Volumen Wasser und Aether, so scheidet sich bei ruhigem Stehen das Gemisch in zwei Schichten: die untere enthält eine gesättigte Lösung von Aether in Wasser (1 : 10), die obere ist eine gesättigte Lösung von Wasser in Aether (1 : 37). Es lösen also 100 Theile Aether bei 10—20° 2·7 Theile Wasser, hingegen 100 Theile Wasser bei 10° nahe 10 Theile (richtiger 9·6) Aether. Der Aether ist ein Lösungsmittel für manche mineralische, insbesondere aber für viele organische Stoffe; die Fette, das Wachs, viele Harze, Alkaloide, Kohlenwasserstoffe, überhaupt sehr viele sauerstoffärmere organische Verbindungen werden vom Aether gelöst. Gegen Oxydationsmittel verhält sich der Aether widerstandsfähiger, als sein Alkohol; es werden indess geringe Mengen, in Berührung mit Luft, schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure oxydirt, wesshalb längere Zeit aufbewahrter Aether saure Reaction zeigt. Nebenbei entstehen auch Spuren von Vinylalkohol, CH_2CHOH, der sich durch Chromsäure an der blauen Färbung zu erkennen gibt, auch aus Jodkalium Jod ausscheidet und die Ursache der Bräunung ist, welche Kalilauge beim Schütteln erzeugt.

Schwefelsäureanhydrid wird von wasserfreiem Aether begierig absorbirt; dabei entsteht neben Aethylschwefelsäure und schwefelsaurem Aethyläther die Aethionsäure $\begin{matrix} CH_2OSO_3H \\ | \\ CH_2SO_3H \end{matrix}$, welche alsbald in Schwefelsäure und Isäthionsäure, $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2SO_3H \end{matrix}$, zerfällt; diese letztere Säure entsteht auch bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Aether.

Salpetersäure wirkt auf den Aether erst beim Erwärmen; es entsteht neben Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure auch salpetrigsaurer Aethyläther, C_2H_5ONO. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff wird Chloräthyl, C_2H_5Cl, gebildet. Chlorgas wirkt auf Aether mit grosser Heftigkeit ein, es werden chlorhältige Substitutionsproducte, Mono- und Dichloräthyläther, gebildet, $C_2H_4ClOC_2H_5$ und $C_2H_4ClOC_2H_4Cl$. Aetzkali führt bei Luftzutritt den Aether in Kaliumacetat über.

Je nach dem Grade der Reinheit ist der Aether zu unterscheiden: *a*) in rohen Aether, dessen specifisches Gewicht bei 15° zwischen 0·730—0·745 schwankt; *b*) in gereinigten Aether, welcher auch zu arzneilichen Zwecken dient, vom specifischen Gewichte 0·725; *c*) in absoluten Aether vom specifischen Gewichte 0·7188—0·720.

Bei Prüfung des officinellen Aethers ist vor Allem dessen specifisches Gewicht zu ermitteln, das nicht über 0·725 bei 15° betragen darf (vergl. Bd. III, Prüfung.

pag. 17). Auf einem Uhrglase muss er schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb kurzer Zeit verdunsten, ohne einen Rückstand zu lassen; auch darf am Uhrglase kein fremdartiger Geruch — von Weinöl, Fuselöl — haften bleiben. Blaue Lackmustinctur soll beim Schütteln mit Aether nicht geröthet werden. Ein Wassergehalt, der übrigens bei einem Präparate vom specifischen Gewichte 0·725 nur mehr spurenweise vorhanden sein kann, gibt sich beim Schütteln einer Probe mit etwas Tanninpulver zu erkennen, indem letzteres sich zusammenballt und bei nur etwas erheblicherem Wassergehalt syrupartig wird. Auch Schwefelkohlenstoff gibt in sorgfältig getrockneter Proberöhre mit wasserhältigem Aether keine klare Lösung.

Alkoholhältiger Aether verräth sich durch eine grössere Löslichkeit in Wasser. Die Volumzusammenziehung des Aethers beim Mischen mit Wasser ist eine geringe, beim Mischen von 15 Volumen Aether mit 15 Volumen Wasser beträgt die Aetherschichte 15, die Wasserschichte 14·8 Volumen. Die Volumzunahme des Wassers wird umso erheblicher, umsomehr Alkohol im Aether enthalten ist, indem ersterer in's Wasser übergeht. Schüttelt man also in einer graduirten Proberöhre (von der in beistehender Figur ersichtlichen Theilung), in welche bis zum Nullpunkte destillirtes Wasser und darüber bis zum Theilstriche 10 Aether gegeben und deren Mündung sofort mit einem dicht anschliessenden Kork verschlossen wurde, die beiden Flüssigkeiten tüchtig durch, so zeigt, nachdem die Schichten sich in der Ruhe gesondert haben, die Wasserschichte eine Zunahme, die bei probehältigem Aether nicht mehr als einen ganzen Theilstrich betragen darf. Statt mit Wasser könnte diese Probe auch mit Glycerin ausgeführt werden, welches Wasser und Alkohol zugleich aufnimmt.

Um Vinylalkohol im Aether nachzuweisen, schüttelt man eine Probe des Aethers mit einer Mischung aus 4·5 Cubikcentimeter Natriumbicarbonat und einem Cubikcentimeter gesättigter Quecksilberchloridlösung; es entsteht im Verlaufe von etwa 20 Minuten eine Trübung und im wässerigen Theile der Mischung ein weisser amorpher Niederschlag von Vinylquecksilberoxychlorid, $CH_2\,CHO\,Hg\,O\,Hg\,Hg\,Cl_2$, das in Wasser unlöslich ist, im ungetrockneten Zustande in Salzsäure und in Salpetersäure sich löst. Kalilauge scheidet bei anhaltendem Kochen desselben schwarzes Aethylenquecksilber ab, das getrocknet beim Erhitzen explodirt.

Aether aceticus. Essigäther. $C_2H_5OCOCH_3$. Moleculargewicht 88. **Essigsäure Aethyläther. Aethylacetat. Naphta aceti.**

Der Essigäther findet sich in kleinen Mengen in Weinen und in dem daraus dargestellten Cognac; auch im abgelagerten, aus Alkohol bereiteten Speiseessig ist er enthalten.



Fig. 26.

Bereitung. Dargestellt wird der Essigäther, indem man ein erkaltetes Gemisch aus 2·2 Theilen Weingeist von 95 Procenten Alkoholgehalt und 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einen Destillirapparat einträgt, in welchem 3 Theile vollkommen entwässertes Natriumacetat sich befinden und nach 12stündiger Einwirkung die Masse der Destillation unterwirft.

Die Reactionen, durch welche die Bildung des Essigäthers zu Stande kommt, bestehen darin, dass durch das Mischen des Alkohols mit concentrirter Schwefelsäure, welches unter Abkühlung erfolgen soll, zunächst Aethylschwefelsäure entsteht, worauf sich diese mit dem Natriumacetat in Natriumsulfat und Aethylacetat umsetzt. $H_3CCOONa + C_2H_5HSO_4$ bilden $NaHSO_4$ und $C_2H_5OCOCH_3$.

Die theoretischen Mengenverhältnisse zwischen Alkohol, Schwefelsäure und Natriumacetat wären 46 : 98 : 82; in der Praxis stellt sich die Ausbeute günstiger,

wenn Alkohol in geringem Ueberschusse angewendet wird, daher stehen auch die vorne angegebenen Verhältnisse, welche zur Darstellung genommen werden, mit den theoretischen nicht in voller Uebereinstimmung.

Das Destillat enthält neben Essigäther wechselnde Mengen von Wasser, Alkohol und Essigsäure. Es ist viel schwieriger, dieses Präparat absolut rein zu erhalten, als den Aether, weil die zusammengesetzten Aether viel leichter in ihre Componenten zerfallen und der Essigäther insbesondere seiner Löslichkeitsverhältnisse wegen besonderes Vorgehen erheischt. Man reinigt zunächst das Präparat, so weit es angeht. vom Alkohol, wobei man zugleich die freie Essigsäure bindet. Man schüttelt dasselbe mit einer gesättigten Kochsalzlösung, der etwas Magnesiumoxyd zugemischt wurde. Ist dies wiederholt geschehen, wobei neben Alkohol auch kleine Mengen Essigäther in die Kochsalzlösung übergehen, so entfernt man das im Präparate enthaltene Wasser mittelst geschmolzenem Calcium und rectificirt. Da jedoch das Chlorcalcium eine allerdings leicht zersetzbare Verbindung mit dem Essigäther eingeht, so muss die Entwässerung im Destillationsgefässe selbst vorgenommen, dagegen aber vorgesehen werden, dass die Temperatur nicht erheblich über den Siedepunkt des Essigäthers hinausgeht, wesshalb die Wärme des Wasserbades, aus dem die Rectification erfolgt, nicht 80^0 übersteigen darf und die letzten Reste des Destillates für sich zu sammeln sind.

Um vollkommen reinen Essigäther zu erhalten, wird der Essigäther über Natriummetall, das man in dünne Scheiben einträgt, rectificirt.

Essigäther lässt sich auch direct mit Eisessig und absolutem Alkohol herstellen, ebenso in der Art, dass man, wie bei der Aethylätherbereitung, in die auf 140^0 erhitzte Aethylschwefelsäure ein Gemisch aus gleichen Volummengen Eisessig und 95 Procente Alkohol mit der Vorsicht zufliessen lässt, dass das Gemisch im Sieden erhalten, die Temperatur aber nicht höher gesteigert wird. Das Destillat enthält jedoch bei diesem Verfahren auch Aethyläther, der, bevor die Reinigung in oben angegebener Weise vorgenommen wird, durch fractionirte Destillation zu entfernen ist.

Der Essigäther ist eine farblose, leicht entzündliche, angenehm riechende, **Eigenschaften** in frisch bereitetem Zustande neutrale Flüssigkeit, die im absolut reinen Zustande bei 74·3^0 siedet, bei 0^0 das specifische Gewicht 0·910, bei 15^0 aber 0·906 zeigt, mit Alkohol und Aether sich in allen Verhältnissen mischt. Schüttelt man Essigäther mit einem gleichen Volumen Wasser, so nimmt das Wasser Essigäther auf (etwa 5 Volumen Procent); aber auch dieser Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 17 Theile Wasser 1 Theil Essigäther und 25 Theile Essigäther 1 Theil Wasser.

Der Essigäther spaltet sich schon beim Auflösen in Wasser oder beim Erwärmen mit ätzenden Alkalien, und zwar im letzteren Falle vollständig in Essigsäure und Alkohol; diese Spaltung tritt auch beim Aufbewahren des Essigäthers in Folge der Berührung mit der Luft ein und gibt sich durch saure Reaction zu erkennen; diese Neigung zum Zerfall ist allerdings eine allen zusammengesetzten neutralen Aethern gemeinsame Eigenschaft, sie tritt aber besonders hervor, wenn die Aether nicht gänzlich wasserfrei sind; ein Umstand, der bei Beurtheilung der Güte derartiger officineller Präparate nicht übersehen werden darf. Oxydirende Körper führen den Essigäther in Acetaldehyd und Essigsäure über. Chlor und Brom bilden, ersteres unter besonders heftiger Einwirkung, Substitutionsproducte. Stärkere concentrirte Säuren zerlegen den Essigäther, unter Abspaltung von Essigsäure gehen sie mit dem Aethyl Verbindungen ein. Ammoniak, besonders in alkoholischer Lösung, bildet Acetamid und Aethylalkohol, $C_2H_5OCOCH_3 + NH_3 = C_2H_5OH + (NH_2)COCH_3$. Wasserfreier Essigäther nimmt Natrium unter starker Erwärmung auf, unter spärlicher Wasserstoffentwicklung wird Natriumäthylat und Natriumacetessigäther gebildet, eine Verbindung, die der Ausgangspunkt für eine grössere Zahl theoretisch wichtiger Körper ist.

Prüfung. Bei Prüfung des Essigäthers (vergl. Bd. III, pag. 18) kommt neben der in Folge Zersetzung desselben hervortretenden sauren Reaction besonders dessen Alkohol- und Wassergehalt in Betracht. Der Essigäther löst sich um so weniger in Wasser, je reiner er ist. Das officinelle Präparat ist nicht chemisch rein, die Pharmacopoe verlangt aber, es solle nicht mehr Alkohol enthalten, als ausreicht, um beim Mischen gleicher Volume Wassers und Essigäthers das Volum der Wasserschichte um 0·1 zu vermehren. Die Probe ist in gleicher Weise auszuführen, wie bei der Aetherprüfung angegeben wurde. Die Volumvermehrung der Wasserschichte wird sich um so beträchtlicher herausstellen, je mehr Weingeist in dem Präparate enthalten ist. Zur völligen Lösung des Essigäthers in Wasser sollten nicht weniger als 15 Gewichtstheile Wasser erforderlich sein. Einige Pharmacopoeen normiren das Löslichkeitsverhältniss geradezu auf 1 : 17. Eine weitergehende Prüfung erstreckt sich auch auf den Nachweis von Butyl- und Amylverbindungen und auf empyreumatische Stoffe; sie verrathen ihre Gegenwart beim Verdunsten in gelinder Wärme durch ihren Geruch. Setzt man einer etwa 2 Centimeter hohen Schichte Essigäther vorsichtig concentrirte Schwefelsäure derart zu, dass zwei Schichten sich bilden, so tritt an der Berührungsfläche eine farbige Zone auf, wenn Amylverbindungen oder empyreumatische Stoffe in der Probe vorhanden sind.

Eine zuverlässige Methode, über die Beschaffenheit des Essigäthers Aufschluss zu erhalten, besteht in der acidimetrischen Bestimmung der in demselben enthaltenen Essigsäure. 88 Gewichtstheile Essigäther geben 60 Gewichtstheile Essigsäure an Alkalien ab, wenn man mittelst diesen den Aether zersetzt. Wird also eine abgewogene Menge Essigäther mit einer abgemessenen Menge Normalnatronlauge in einem verschlossenen Kölbchen einige Zeit digerirt und hierauf mittelst titrirter Oxalsäure bei Anwendung von Phenolphtalëin als Indicator die frei gebliebene Menge Natron zurückgemessen, so erfährt man die Menge Alkali, welche an Essigsäure gebunden wurde, und daraus die Menge Essigäther, welche in der abgewogenen Probe enthalten war. Jedem Cubikcentimeter Normalnatronlauge entsprechen 88 Milligramme Essigäther, somit jedem Cubikcentimeter der Zehntelnormallösung 0·0088 Gramme.

Von den zahlreichen Aethyläthern sind in arzneilicher Beziehung folgende zu erwähnen:

Salpetrigsaurer Aethyläther. Der salpetrigsaure Aethyläther, C_2H_5ONO, ist eine sehr bewegliche, in Wasser schwer lösliche, äpfelartig riechende, bei 16° siedende Flüssigkeit und Hauptbestandtheil des Spiritus nitri dulcis, welcher noch Acetaldehyd und kleine Mengen Essigäther, Ameisensäureäther, Acetal etc. und Alkohol enthält und durch Destillation eines Gemisches aus 1 Theil Salpetersäure (specifisches Gewicht 1·18) und 4 Theilen Alkohol erhalten wird. Wendet man ein Gemisch gleicher Theile concentrirter Salpetersäure und Alkohol an, so ist auch der unter Umständen sehr explosive Salpeteräther im Destillat enthalten.

Der Spiritus aetheris nitrosi der deutschen Pharmacopoe wird aus einem Gemisch von 48 Theilen Spiritus und 12 Theilen Salpetersäure hergestellt, das man nach 12stündigem Stehen destillirt, bis 24 Theile Destillat erhalten werden; dieses wird mit Magnesiumoxyd neutralisirt und nach 24 Stunden aus dem Wasserbade rectificirt. Specifisches Gewicht 0·840—0·850. 10 Gramme des Destillates sollen, mit 3 Tropfen Kalilösung versetzt, keine saure Reaction zeigen. Das Präparat soll über einigen Krystallen von neutralem, weinsauren Kalium aufbewahrt werden.

Ameisensaurer Aether. Der ameisensaure Aethyläther, $HCOOC_2H_5$, wird durch Erhitzen von 2 Theilen Glycerin und entwässerter Oxalsäure und 1 Theil Alkohol unter Benützung eines Rückflusskühlers dargestellt, und nachdem die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, durch Destillation gewonnen. Er ist eine farblose, neutrale Flüssigkeit von angenehm rumartigem Geruche, siedet bei 55°, specifisches Gewicht bei 15° 0·915, in Wasser im Verhältniss von 1 : 10, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich.

Der buttersaure Aethyläther, $C_3H_7COOC_2H_5$, und der valeriansaure Aethyläther, $C_4H_9COOC_2H_5$, werden wie der Essigäther dargestellt; ersterer besitzt einen ananasartigen, letzterer einen äpfelartigen Geruch; jener siedet bei 120°, dieser bei 134·5°. Specifisches Gewicht 0·900 und 0·866. Buttersaurer Aether.

Das Chloräthyl, C_2H_5Cl, Aethylium chloratum, Aether muriaticus, leichter Salzäther, lässt sich als solches seines niederen, bei 12° liegenden Siedepunktes wegen als Arzneimittel schwer handhaben und aufbewahren, war jedoch, mit Alkohol gemischt, seinerzeit officinell. Seine chlorhältigen Substitutionsproducte sind als anästhetisches Mittel unter der Bezeichnung Aether anaestheticus in arzneiliche Verwendung gekommen. Letzterer stellt ein Gemenge von Aethylidenchlorid, H_3CCHCl_2, Tri-, Tetra-, Pentachlorid und zum Theile auch Hexachlorkohlenstoff dar. Chloräthyl.

Unter dem Namen Spiritus aetheris chlorati stellte man ein Präparat dar, indem über zerkleinerten Braunstein ein Gemisch von 6 Theilen concentrirter Salzsäure und 24 Theilen Weingeist gegossen und bei guter Abkühlung 25 Theile abdestillirt wurden. Das Destillat wird mit gelöschtem Kalk geschüttelt, dann rectificirt. Das Präparat hat das specifische Gewicht von 0·838—0·842. Das Präparat enthält Weingeist, Chloräthyl, Essigäther, chlorhältige Substitutionsproducte des Aethan, Aethylidenchlorid etc. in sehr wechselnden Verhältnissen. Das erste Product der Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl ist das Aethylidenchlorid, eine dem Chloroform ähnliche Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1·184, siedet bei 58°, ist nicht mit Wasser mischbar, nimmt schon im Dunkeln Chlor auf, wird beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte gebräunt und reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Das ihm isomere Elaylchlorür, H_2ClCCH_2Cl, siedet bei 85° C. und hat bei 15° das specifische Gewicht 1·254; wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht angegriffen und reducirt auch nicht alkalische Kupferlösung.

Das Bromäthyl, C_2H_5Br, Aethylium bromatum, Monobromäthan, wird erhalten, indem man in ein abgekühltes Gemenge von 1 Theil amorphem Phosphor und 6 Theilen absolutem Alkohol allmälig Brom einträgt und nach 24 Stunden bei sehr guter Kühlung das gebildete Bromäthyl im Wasserbade abdestillirt. Das Destillat wird mit sehr verdünnter Sodalösung (1 : 100) geschüttelt, das Bromäthyl von der überstehenden Sodalösung getrennt, über Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Man kann auch das bei Bereitung des Essigäthers benützte Verfahren zur Darstellung verwenden, jedoch muss das gepulverte Bromkalium sehr allmälig der abgekühlten Aetherschwefelsäure zugesetzt werden. Bromäthyl.

Das Bromäthyl bildet eine farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit, specifisches Gewicht bei 15° 1·419, Siedepunkt 38·8, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Färbt sich an der Luft in Folge eintretender Zersetzung gelb.

Das Jodäthyl, C_2H_5J, Aethylium jodatum, wird analog wie das Bromäthyl aus Alkohol, Phosphor und Jod dargestellt, zersetzt sich sehr leicht und färbt sich braun. Specifisches Gewicht 1·944, Siedepunkt 71·3; riecht lauchartig. Jodäthyl.

Mit Schwefel bildet das Aethyl mehrere Verbindungen, die sich insgesammt durch einen lauchartigen Geruch auszeichnen, mit Wasser nicht mischbar sind und bei Einwirkung der Jodüre der Alkoholradicale auf alkoholische Lösungen von Schwefelkalium, aber auch bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Kalium mit den verschiedenen Schwefelverbindungen der Alkalien erhalten werden, wobei neben schwefelsaurem Kalium die entsprechenden Schwefelverbindungen des Aethyls entstehen. Thioäther.

$2C_2H_5SO_4K + K_2S$ bildet $2K_2SO_4$ und Aethylsulfid $(C_2H_5)_2S$; aus $C_2H_5SO_4K + KSH$ entstehen K_2SO_4 und C_2H_5SH, Aethylsulfhydrat, Mercaptan. Das Aethylsulfid entspricht dem Aethyläther, indem an Stelle des Sauerstoffs Schwefel getreten ist, das Aethylsulfhydrat dagegen dem Aethylalkohol, in welchem das Hydroxyl durch das gleichwerthige Hydrosulfuryl, SH, ersetzt ist. Man hat dieser Verbindung auch den Namen Mercaptan wegen der grossen Leichtigkeit gegeben, mit welcher besonders Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid an Stelle

des Wasserstoffs in Hydrosulfuryl eintritt; indessen findet dieser Austausch auch mit anderen Metallen — Blei, Kupfer, Silber — statt.

Das Aethylmercaptan, Aethylsulfhydrat, C_2H_5SH, stellt ein farbloses, dünnflüssiges, bei 36° siedendes Liquidum von unangenehmen Geruche dar; specifisches Gewicht 0·842. Durch Salpetersäure wird dasselbe oxydirt, indem die Gruppe SH unter Bindung von 3 Sauerstoffatomen in die einwerthige Sulfongruppe $HOSO_2$, in welcher 2 Sauerstoffatome untereinander mit je einer Affinität gebunden sind, übergeht. $C_2H_5SH + 2HNO_3 = 2NO + H_2O + (C_2H_5)SO_2OH$, Aethylsulfonsäure. Ein Derivat des Aethylmercaptans hat arzneiliche Verwendung als schlafmachendes und Beruhigungsmittel gefunden und wird mit dem Namen Sulfonal bezeichnet. Die Mercaptane haben die Eigenschaft, sich sowohl mit Aldehyden, als mit Ketonen unter Abscheidung von Wasser zu verbinden; die Verbindungen mit ersteren nennt man Mercaptale, mit letzteren Mercaptole.

$2C_2H_5SH + CH_3COH$ (Aldehyd) gibt $H_2O + CH_3CHS_2(C_2H_5)_2$, Aldehyddiäthylmercaptal.

$2C_2H_5SH + CH_3(CO)CH_3$ (Aceton) gibt $H_2O + (CH_3)_2CS_2(C_2H_5)_2$, Acetondiäthylmercaptol.

Das Acetondiäthylmercaptol kann unter bestimmten Reactionsverhältnissen 4 Sauerstoffatome aufnehmen, die von vier Affinitäten der zwei Schwefelatome gebunden werden, und so entsteht die Sulfonal genannte Verbindung.

Das Sulfonal, $(CH_3)_2C(SO_2)_2(C_2H_5)_2$, wird erhalten, wenn ein Gemisch aus 2 Theilen Aethylmercaptan und 1 Theil Aceton mit trockenem Salzsäuregas gesättigt wird. Nach kurzer Einwirkung tritt eine Trübung des Gemisches ein; schliesslich scheidet es sich in zwei Schichten, die untere ist Wasser, die obere das Mercaptol; nach der Trennung schüttelt man das Mercaptol mit Wasser und verdünnter Natronlauge. Es bildet eine farblose, stark lichtbrechende, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruche. Zur Umwandlung in Sulfonal wird es mit 5 procentiger Kaliumpermanganatlösung unter zeitweiligem Zusatz von Essigsäure geschüttelt, bis keine Entfärbung mehr eintritt, dann erwärmt und die heiss filtrirte Mischung zur Krystallisation bei Seite gestellt.

Es bilden sich farblose, dicke, prismatische Krystalle, die geruchlos sind, bei 125·5° schmelzen, gegen 300° unter geringer Zersetzung sieden, in 500 Theilen kalten, in 15 Theilen siedenden Wassers, in 65 Theilen kalten, in 2 Theilen siedenden Alkohols und in 153 Theilen Aether sich lösen. Die Lösungen reagiren neutral, sind geschmacklos (schwach bitter?). Das Sulfonal wird durch concentrirte Schwefelsäure, kochende Salpetersäure, Brom, heisse Aetzlaugen nicht verändert. Mit trockenem Cyankalium zu gleichen Theilen gemengt und in einer trockenen Proberöhre erhitzt, entwickelt es unter Bildung von Schwefelcyankalium den widerlichen Mercaptangeruch. Dieser tritt auch auf, wenn das Sulfonal, mit Kohle gemengt, erhitzt wird; zugleich entweichen sauer reagirende Dämpfe von Ameisensäure, Essigsäure und schwefliger Säure. Die Gesammtheit dieser Eigenschaften gibt sowohl über die Identität wie über die Reinheit des Präparates vollen Aufschluss.

Urethan. Der carbaminsaure Aethyläther, Aethylurethan, $NH_2COO(C_2H_5)$, wird als hypnotisches Mittel empfohlen, hat verschiedene Entstehungsweisen; es bildet sich bei Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf den neutralen, kohlensauren Aethyläther unter Ausscheidung von Alkohol. Durch Zusammenbringen von Cyansäure mit absolutem Alkohol entsteht direct Urethan; ebenso verbindet sich der Harnstoff (Carbamid) bei höheren Temperaturen mit Alkohol unter Abscheidung von Ammoniak, $CO(NH_2)_2 + C_2H_5OH = NH_3 + CO(NH_2)(OC_2H_5)$. Letztere Entstehungsweise wird vorzüglich zur Darstellung des Aethylurethans benützt. Man lässt in Autoclaven bei einer Temperatur von 120—130° überschüssigem Aethylalkohol auf salpetersauren Harnstoff einwirken, $CONH_2NH_2(HNO_3) + C_2H_5OH = NH_4NO_3 + NH_2CO(OC_2H_5)$. Man löst die erkaltete krystallinische Masse in der eben hinreichenden Menge Wassers und schüttelt wiederholt mit Aether; aus der ätherischen Lösung

gewinnt man das Urethan in krystallisirtem Zustande. Das Urethan siedet zwischen 170—180°, kann daher durch Destillation und Umkrystallisiren aus Wasser sehr rein dargestellt werden.

Es bildet farblose, säulenförmige Krystalle oder Blättchen, schmilzt bei 47—50°, ist geruchlos, schmeckt, in Substanz auf die Zunge gebracht, salpeterähnlich, löst sich sehr leicht in Wasser (1 : 1) und reagirt neutral; auch in Alkohol, Aether, Chloroform, minder leicht in Glycerin, Olivenöl, ist es löslich. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es bei gelinder Erwärmung unter Kohlensäureentwicklung zersetzt, mit concentrirter Natronlauge erwärmt, entwickelt es Ammoniak. Eine Beimengung von Harnstoff lässt sich mittelst Behandeln einer Probe mit Aether leicht nachweisen, in dem das Urethan sich leicht und vollständig löst, während der Harnstoff fast unlöslich ist. Nimmt man den ungelösten Rückstand in wenig Wasser auf, so bilden sich auf Zusatz farbloser Salpetersäure sofort krystallinische Blättchen von salpetersaurem Harnstoff. Harnstoff schmilzt erst bei 120°.

Spiritus vini. Weingeist. C_2H_5OH. Moleculargewicht 46. Alcohol aethylicus. Aethylalkohol.

Der Aethylalkohol findet sich im freien Zustande in jungen Früchten von Umbelliferen, deren ätherische Oele Aether des Aethylalkohols enthalten; auch im rohen Holzgeist, im Steinkohlentheer, im Thieröle, im Brot, im Harne der Diabetiker und im normalen Harne nach dem Genusse alkoholischer Getränke neben Aceton ist derselbe nachgewiesen worden.

Gebildet wird der Alkohol bei der geistigen Gährung verschiedener Zuckerarten, die durch die Lebensthätigkeit niederer pflanzlicher Organismen hervorgerufen wird und wobei der Zucker bis etwa 94 Procent in Alkohol und Kohlensäure zerfällt. 6 Procente des Zuckers gehen der Alkoholbildung verloren, sie werden zur Bildung anderer Verbindungen: der Fuselöle, des Glycerins, der Bernsteinsäure, zur Fortpflanzung der Hefe verbraucht. Beim Verlaufe der Gährung entstehen auch kleine Mengen von Verbindungen der entstandenen Alkohole und Säuren untereinander, die den Geruch und Geschmack der geistigen Flüssigkeit je nach dem Materiale, das der Gährung unterliegt, beeinflussen.

Materialien zur Spiritusgewinnung.

Als Rohstoffe zur Alkoholgewinnung kommen in Verwendung: zuckerhältige Stoffe, Kohlehydrate, die erst in Zucker überführt werden, insbesondere Stärkemehl verschiedener Früchte, endlich bereits gegohrene Flüssigkeiten: Traubenwein, Obstwein, Bier etc.

Von den zuckerhältigen Materialien sind es insbesondere die Rückstände der Rübenzuckerfabrication, die Melassensyrupe, welche zur Alkoholdarstellung verwendet werden; der daraus gewonnene Alkohol hat indess einen unangenehmen Geruch und Geschmack, der seinem Handelswerthe Abbruch thut. Verhältnissmässig geringe Mengen von Alkohol werden aus dem zuckerhältigen Stoffe der Mohrrüben, von Sorghum saccharatum, von Steinkernobst, von Melonen, sowie aus Honig und Milch gewonnen. Zur Alkoholbildung sind jedoch nur der Frucht- und Traubenzucker als direct gährungsfähig verwendbar, die anderen Zuckerarten müssen erst in gährungsfähigen Zucker verwandelt werden. Die Alkoholbildung erfolgt durch den von der Lebensthätigkeit der Hefe bedingten Zerfall von 1 Molecül Fruchtzucker, $C_6H_{12}O_6$ in $2\ C_2H_5OH$ und $2\ CO_2$.

Als stärkehältiges Material, das zur Alkoholgährung verwendet wird, dient vor Allem das Stärkemehl der Cerealien und der Kartoffeln. Aus ersterem wird ein Weingeist von angenehmerem Geruch und Geschmack als aus letzterem erhalten. Die Ueberführung des Stärkemehls in gährungsfähige Zucker erfolgt durch den Maischprocess. Hiezu benützt man die Diastase, das Ferment der gekeimten Gerste, welches in der gekeimten und dann wieder getrockneten Gerste, dem Gerstenmalz, in grösserer Menge enthalten ist. Die Wirkung der Diastase besteht darin, dass die Stärke in

Maltose, die vergährungsfähig ist, und Dextrin zerfällt, das durch die Hefe nicht verändert wird, aber durch die Nachwirkung der Diastase zum Theil eine Umwandlung in Maltose erfährt.

Die Destillation der vergohrenen Masse wird in Apparaten vorgenommen, die nach dem Princip der fractionirten Destillation construirt, es ermöglichen, einen Alkohol zu gewinnen, der nur noch wenige Procente Wasser und ganz geringe Mengen des im Rohspiritus enthaltenen Fuselöles enthält. Die letzten Antheile werden durch Behandlung mit frisch geglühter Holzkohle und nochmalige Rectification in Colonenapparaten besonderer Construction entfernt.

Bei der Reinigung des Rohspiritus werden die ersten und die letzten Antheile des Destillates, der Vorlauf und Nachlauf, für sich gesammelt. In ersterem ist Aldehyd, Acetal, Crotonaldehyd, Essigsäure, Collidin enthalten. Der Nachlauf besteht aus Fuselöl, kohlenstoffreicheren Alkoholen, insbesondere aus Amylalkoholen verschiedener Constitution.

Franzbranntwein.

Aus alkoholhältigen Flüssigkeiten gewinnt man durch Destillation verdünnten Alkohol, welcher vorwiegend nur zum Genusse bestimmt ist. Aus Wein wird der Weinspiritus als Franzbranntwein — Spiritus vini gallici, Cognac — dargestellt. Er enthält je nach der Darstellung 85 und mehr, aber auch nur 60 Procente Alkohol. Die Qualität des aus Wein gewonnenen Alkohols hängt von der Art und dem Alter des Weines und der Sorgfalt bei der Destillation desselben ab. In frisch destillirtem Zustande ist der Franzbranntwein und der Cognac farblos, erst durch die Aufbewahrung in eichenen Fässern erhält er seine Färbung. Der eigenthümlich milde, gewürzhafte Geruch und Geschmack ist durch das Bouquet des angewendeten Rohmateriales und vom Oenanthäther bedingt. Das Weinfuselöl enthält Propyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl- und Octylalkohole und die Amylaether der Caprin- und Caprilsäure. Der gewöhnliche Franzbranntwein und Cognac wird aus Spiritus durch Vermischen mit Alkohol und einer kleinen Menge Oenanthäther künstlich hergestellt.

Als Trester- oder Drusenbranntwein wird ein 50—60 Procente Alkohol hältiges Product bezeichnet, welches durch Destillation der in Gährung gebrachten Weintrestern gewonnen wird.

Absoluter Alkohol.

Der aus den Fabriken in den Handel gesetzte höchst rectificirte Spiritus enthält 5—15 Procente Wasser. Um absoluten Alkohol darzustellen, entwässert man höchst concentrirten Spiritus, der 95 Procente Alkohol enthält, mittelst frisch gebranntem Aetzkalk, indem man haselnussgrosse Stücke desselben im Destillirapparate mit der dreifachen Menge Alkohol übergiesst und unter zeitweiligem Erwärmen auf etwa 60° 24 Stunden lang stehen lässt, bevor man die Destillation beginnt. Man prüft das übergehende Destillat zeitweilig mit dem Alkoholometer und sammelt nur den Theil für sich, der 100 Procente ausweist.

Im Aetzkalk bleiben nicht unbedeutende Mengen Alkohol zurück, den man allerdings in verdünntem Zustande durch Zusatz von Wasser und nachfolgende Destillation gewinnen kann. Der im Handel als absoluter Alkohol bezeichnete Spiritus enthält gewöhnlich noch 1—2 Procente Wasser. Mit vollkommen entwässertem, reinweissen Kupfervitriol kann man diesen Wassergehalt noch nachweisen, indem derselbe beim Schütteln sich mehr oder weniger blau färbt.

Eigenschaften und chemisches Verhalten.

Der vollkommen wasserfreie Alkohol ist eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit von brennendem Geschmack; im wasserhältigen Zustande riecht er eigenthümlich geistig; übrigens wird der Geruch und Geschmack des Aethylalkohols durch die geringsten Beimengungen beeinflusst, auch dem über Aetzkalk rectificirten Alkohol haftet ein unangenehmer Beigeruch an. Das specifische Gewicht des Alkohols ist bei 15·5° (Wasser von 15·5°) 0·79377. Der Siedepunkt liegt unter dem normalen Luftdruck bei 78·4°; bei — 100° wird er dickflüssig, bei — 130·5° wird er fest. Zu Wasser zeigt der absolute Alkohol eine bedeutende Anziehung. Bei Mischung beider Flüssigkeiten findet eine Contraction und Wärmeentwicklung statt; erstere ist am beträchtlichsten, wenn bei 15° 53·94 Volumen

(242·78 Gramme) Alkohol mit 49·83 Volumen Wasser, also 1 Molecül Alkohol mit 3 Molecülen H_2O, zusammengemischt werden. Die Contraction beträgt 3·77 Volum-Theile. Die Siedepunkte der Gemische von Alkohol und Wasser liegen zwischen 78·4 und 100°; sie wechseln nach den Mengenverhältnissen der Mischung. Es gelingt indess trotz des Abstandes der Siedepunkte beider Flüssigkeiten nicht, aus wasserhältigem Alkohol ein wasserfreies Product durch fractionirte Destillation zu erhalten. Die specifischen Gewichte von wässerigem Weingeist können auch nicht in demselben Verhältnisse abnehmen, als der Procentgehalt steigt, weil nicht eine einfache Mischung, sondern eine Contraction statthat. Enthält übrigens ein Weingeist weniger als 23·87 Gewichtsprocente, so veranlasst jede Verdünnung mit Wasser eine Ausdehnung. Das Gesetz, welches diese Verhältnisse beherrscht, ist nicht bekannt, weshalb die specifischen Gewichte der Mischungen von Alkohol und Wasser auf empirischem Wege ermittelt werden müssen.

Der Alkohol mischt sich auch mit Aether, Chloroform, Glycerin, mit zahlreichen ätherischen Oelen; er ist für viele Stoffe, insbesondere organischer Natur, ein vortreffliches Lösungsmittel. Nach Art des Krystallwassers vereinigt sich der Alkohol mit vielen Salzen, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorlithium, aber auch mit Baryumoxyd, Natrium- und Kaliumoxyd zu Alkoholaten, die den Hydraten entsprechen.

Manche Gase werden vom Alkohol in grösserer Menge absorbirt, als vom Wasser; insbesondere wird Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Kohlensäure in erheblicherer Menge aufgenommen. Der Alkohol unterliegt zahlreichen Reactionen und gibt dadurch zu mannigfachen Verwandlungsproducten Anlass. Durch den Sauerstoff der Luft wird der Alkohol nur bei Gegenwart von Ozonerregern, von Pilzen oxydirt. Als Nichtleiter der Elektricität erleidet er auch durch die stärksten galvanischen Batterien keine Zerlegung, es wäre denn, er würde durch Auflösung von Säuren oder Alkalien leitungsfähig gemacht; in diesem Falle wird er durch den am positiven Pol abgeschiedenen Sauerstoff oxydirt. Hyperoxyde und Metallsäuren und deren Salze verwandeln bei Gegenwart von freier Säure gleichfalls den Alkohol in Aldehyd, Essigsäure u. s. w.

Salpetersäure veranlasst eine ganze Reihe von Zersetzungsproducten, die nach der Concentration der Säure verschieden sind und deren Bildung zum Theile auch durch die Reductionsproducte der Salpetersäure bedingt wird.

Chlorkalk wirkt auf concentrirten Alkohol anders, als auf verdünnten; mit ersterem werden hauptsächlich Aldehyd und Essigsäure, mit letzterem vorwiegend Chloroform gebildet.

Sehr complicirt ist die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol. Die Reaction kann sich zur Entzündung steigern, besonders wenn bei directem Sonnenlichte operirt wird; es entstehen zahlreiche Producte, die ihrerseits selbst wieder in Reaction treten.

Das Brom verhält sich dem Chlor ähnlich. Die Hauptproducte sind Bromäthyl und das Bromal; letzteres vereinigt sich mit Alkohol und bildet Bromalalkoholat.

Jod wirkt träge auf den Alkohol ein, unter Bildung von Jodwasserstoff entsteht Jodäthyl. Bei Gegenwart von Alkali geht die Einwirkung von Jod weiter, es bildet sich Jodoform.

Dem Chlor ähnlich, jedoch tiefer eingreifend, wirkt das Königswasser, wobei neben den durch Chlor erzeugten Producten auch salpetrigsaurer Aethyläther, Oxalsäure und deren Aether entstehen.

Durch die Einwirkung von Mineralsäuren auf Alkohol werden unter Abscheidung von Wasser entweder neutrale zusammengesetzte Aether oder Aethersäuren erzeugt. Um mit organischen Säuren analoge Verbindungen hervorzubringen, bedarf es der Wirkung wasserbildender Verbindungen, als welche insbesondere die Schwefelsäure und der Chlorwasserstoff benützt werden. Durch die Einwirkung der Schwefelsäure entstehen verschiedene Verbindungen. Das Schwefelsäure-Anhydrid erzeugt mehrere

schwefelhältige Producte, Aethionsäure, Isäthionsäure, schwefelsauren Aethyläther, Aethylen. Concentrirte Schwefelsäure bildet zunächst Aethylschwefelsäure, die den Hauptbestandtheil des Liquor acidus Halleri (vergl. Bd. III, pag. 128) ausmacht. Die Chlorverbindungen des Phosphors, Schwefels, Bors erzeugen ätherartige Verbindungen. Aehnlich verhalten sich die Chloride der organischen Säuren, es gehen bei der Reaction die Aether dieser Säuren hervor, während die auftretende Salzsäure mit 1 Theil Alkohol Chloräthyl bildet. Chlorcyan wirkt auf sehr concentrirten Alkohol unter Bildung von Salmiak, Chloräthyl und carbaminsaurem Aethyl ein.

Der Hydroxylwasserstoff des Alkohols ist nicht blos durch Säureradicale, sondern auch durch Metalle und Alkoholradicale ersetzbar. Die Metalle bilden Aethylate, die Alkalimetalle substituiren unter lebhafter Einwirkung den Hydroxylwasserstoff, wenn man sie, in dünnen Scheiben zerschnitten, in absoluten Alkohol einträgt; es entsteht Kaliumäthylat, C_2H_5OK, Natriumäthylat, C_2H_5ONa, das indess mit 2 Molecülen Alkohol eine krystallinische Verbindung eingeht. Das Natriumäthylat wird durch Einleiten von Kohlensäure in äthylkohlensaures Natrium, $CO(ONa)(OC_2H_5)$, durch Schwefelkohlenstoff in xanthogensaures Natrium, $COS_2Na(C_2H_5)$, verwandelt. Eine Lösung von 1·4 Na in 25 Cubikcentimetern Alkohol zu einer Lösung von sublimirtem Eisenchlorid in 25 Cubikcentimeter Alkohol gegeben, hinterlässt beim Verdunsten einen schwarzen Rückstand von Eisenäthylat, $Fe_2(OC_2H_5)_6$, neben Chlornatrium, der in Wasser zersetzt wird, aber in Chloroform, Alkohol und Benzol löslich ist.

Aetzalkalien wirken auf Alkohol erst bei längerer Aufbewahrung, die Lösungen bräunen sich in Folge Bildung von Aldehydharz und essigsaurem Kali.

Ammoniak wird von Alkohol reichlich absorbirt, ohne eine weitere Veränderung zu veranlassen.

Zu arzneilichen Zwecken wird in den Apotheken ein Spiritus vini concentratus und dilutus gehalten. Der erstere soll nach Vorschrift der Pharmacopoe das specifische Gewicht 0·830—0·834, dem ein Alkoholgehalt von 87·2—85·6 Gewichts- oder von 91·2—90 Volumprocenten entspricht, der letztere das specifische Gewicht 0·894—0·896 zeigen, sonach 61·0—59·9 Gewichts- oder 70—67·5 Volumprocente enthalten. Die Concentrationsgrade, welche die ungarische und die deutsche Pharmacopoe für den Spiritus und Spiritus dilutus normiren, sind nahe dieselben.

Zum pharmaceutischen Gebrauche darf der aus Rübenmelasse gewonnene Spiritus seines unangenehmen Geruches wegen nicht verwendet werden.

Prüfung des Alkohols.

Bei der Prüfung des Alkohols (vergl. Bd. III, pag. 181) ist vor Allem der Gehalt an wasserfreiem Alkohol zu ermitteln, was entweder mit dem Alkoholometer (pag. 64) oder durch Bestimmung des specifischen Gewichtes, unter Berücksichtigung der Temperatur, unter welcher die Angaben des Instrumentes richtig sind, und der in Band III, pag. 245, flgde. aufgenommenen Tabellen geschehen kann. Die Alkoholometer geben entweder Volum- oder Gewichtsprocente an, man gibt auch denselben zwei Scalen, von welchen die eine für Volum-, die andere für Gewichtsprocente giltig ist. Neuester Zeit wird der Alkoholgehalt der Handelswaare nur nach Gewichtsprocenten, unter Zugrundelegung der Normaltemperatur von 15°, im bestimmten Volum Weingeist angegeben.

Zur Umrechnung der alkoholometrischen Angaben von Volumprocenten in Gewichtsprocente und umgekehrt dienen folgende Formeln: $p = \frac{0·794 \times v}{s}$ und $v = \frac{p \times s}{0·794}$, worin p die Gewichtsprocente, v die Volumprocente, s das specifische Gewicht des zu bestimmenden Weingeistes und 0·794 das specifische Gewicht des wasserfreien Weingeistes bei 15° (Wasser derselben Temperatur = 1) bedeutet.

Die Bestimmungen des Alkoholgehaltes, mögen sie mittelst des Alkoholometers, oder des specifischen Gewichtsaräometers, oder auch mittelst der Mohr'schen Wage vorgenommen werden, sind nur für Flüssigkeiten richtig, wenn sie blos Wasser und Alkohol enthalten. Wäre derselben eine specifisch leichtere Flüssigkeit beigemengt,

oder enthielte dieselbe eine grössere Menge von Gasen absorbirt, so würden die Gehaltsbestimmungen ebenso unrichtig nach oben, wie in dem Falle nach unten ausfallen, wenn die Flüssigkeiten feste Substanzen gelöst enthalten oder mit anderen Flüssigkeiten gemischt sind. Es ist daher unerlässlich, sich zuvor von der Beschaffenheit des zu prüfenden Alkohols auch auf andere Weise Aufschluss zu verschaffen.

Für die Beurtheilung des reinen Weingeistes ist vor Allem der Geruch desselben zu beachten, welcher nebst dem Geschmacke noch Beimengungen erkennen lässt, die den chemischen und physikalischen Prüfungsmethoden sich entziehen. Die Unreinigkeiten, welche im Vorlauf enthalten sind und spurenweise in den Alkohol übergehen, treten ihrer grösseren Flüchtigkeit wegen sofort hervor; die Bestandtheile des Nachlaufes lassen sich durch Verdunsten des Alkohols und durch Verdünnen mit Wasser leichter wahrnehmen. Verdünnt man den Alkohol mit seinem gleichen Volumen Wassers und schüttelt ihn hierauf mit Chloroform oder Aether, so gehen vor Allem die Fuselöle in beide über; lässt man dann das Chloroform oder den Aether verdunsten, so gibt der Rückstand bestimmten Aufschluss über die Anwesenheit des Amylalkohols. Der Alkohol ist auch durch höhere Schichten besehen vollkommen farblos. Beim Lagern in Fässern nimmt er eine sehr schwache, gelbliche Färbung an, auf Zusatz von Ammoniak wird der Gerbstoffgehalt an einer sich einstellenden bräunlichen oder stärker hervortretenden gelblichen Färbung bemerkbar. Beim Schichten von Weingeist über concentrirte Schwefelsäure, unter Vermeidung von Erwärmung, soll sich innerhalb einer Stunde keine röthliche Färbung oder eine rothbraune Zone, bedingt durch Sprit, der aus Rübenmelasse gewonnen, oder denaturirt war, einstellen. Ein Gehalt von Methylalkohol gibt sich durch die alsbaldige Entfärbung des Kaliumpermanganats (1 : 1000) zu erkennen. Man versetzt 20 Cubikcentimeter Weingeist mit 1 Cubikcentimeter Permanganatlösung; bei reinem Aethylalkohol bleibt die rothe Färbung mindestens die ersten 5 Minuten bestehen, wogegen bei Methylalkohol sofort bei weniger als 5 Procenten innerhalb 1—2 Minuten die Entfärbung eintritt. Ein Controlversuch mit reinem Weingeist erleichtert die Beurtheilung.

Aldehydartige Körper werden durch die pag. 256 angeführten Reactionen erkannt. Wird der Weingeist mit seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dann mit ammoniakaler Silberlösung versetzt, so tritt auch im Dunkeln eine Reduction unter Abscheidung von metallischem Silber ein.

Ermittlung des Alkoholgehalts in spirituösen Flüssigkeiten.

Soll der Alkoholgehalt von Flüssigkeiten bestimmt werden, die wegen ihres Gehalts an anderen Substanzen die Prüfung mit dem Aräometer ausschliessen, so geht man derart vor, dass die zu untersuchenden Flüssigkeiten in genau abgemessener oder abgewogener Menge der Destillation unterworfen werden, bis etwa zwei Drittel des Volumens abdestillirt sind. Das Destillat wird genau gemessen oder gewogen und der Alkoholgehalt nach dem specifischen Gewichte oder durch das Alkoholometer bestimmt, um darnach die in der verwendeten Menge des Untersuchungsobjectes enthaltene Alkoholmenge zu berechnen. Um jede Rechnung zu sparen, kann man auch das Destillat genau auf das Volum oder Gewicht der verwendeten Probe mit Wasser verdünnen und in dieser Mischung den Alkoholgehalt ermitteln; er entspricht dem der Probe.

Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes von Flüssigkeiten, sowie zur Entdeckung einzelner Verunreinigungen desselben sind verschiedene physikalische Methoden empfohlen worden: Capillarimeter, Stalagmometer, insbesondere auch das Ebullioskop und der Vaporimeter. Das Ebullioskop beruht darauf, dass Gemische aus Alkohol und Wasser verschiedene Siedepunkte besitzen, die umso niederer sind, je mehr Alkohol in der Flüssigkeit enthalten ist. Man beobachtet dabei die Temperatur, bei welcher der Weingeist in volles Sieden kommt. Selbstverständlich ändert sich der Siedepunkt im Verlaufe der Destillation. Die Angaben können daher nur annähernde Resultate geben.

Das Vaporimeter beruht darauf, dass die Spannkraft der Dämpfe eines Alkoholwassergemisches umso höher steigt, als der Gehalt an Alkohol ist. Die Tension des

reinen Alkoholdampfes ist bei 78·4° gleich dem Drucke einer Atmosphäre, während die des Wassers erst bei 100° diesem Drucke entspricht. Erhitzt man also eine alkoholische Flüssigkeit in einem geschlossenen, mit einem Manometer versehenen Raume, so wird das Quecksilber im Manometer nach dem Gehalte an Alkohol steigen. Eine angebrachte Scala gibt die Alkoholprocente an, die dem Manometerstande entsprechen. Mit einem genau construirten Instrumente und bei grosser Sorgfalt in der Ausführung des Versuches lassen sich genaue Resultate erhalten; genauere jedoch als mittelst der alkoholometrischen Bestimmung nicht.

Chloroformium. Chloroform. $HCCl_3$. Moleculargewicht 119·5. Formylium trichloratum. Trichlormethan. Formyltrichlorid.

Das Chloroform ist ein Derivat des Methans, CH_4, in welchem durch Einwirkung von Chlor unter Bildung von Salzsäure drei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden; es entsteht aber auch bei der Destillation von Aethylalkohol, Aceton, essigsauren Salzen und mehreren anderen Verbindungen, z. B. von Terpentinöl mit Chlorkalk und Wasser. Das Chloral wird durch Kali oder Natronlauge in Ameisensäure und Chloroform gespalten, und da bei sonstiger Reinheit des Chlorals keine Nebenverbindungen auftreten, so hat man die Darstellung des Chloroforms aus dem Chloral zur Gewinnung reinen Chloroforms vorzugsweise empfohlen; das so gewonnene Product wird im Handel als Chloralchloroform unterschieden.

Darstellung. Im grossen Massstabe wird das Chloroform aus Weingeist fabriksmässig erzeugt. Es wird ein kaltes Gemisch aus Chlorkalk, Wasser und Alkohol durch Wasserdampf auf 45° erwärmt, dann der Dampf abgestellt; in Folge der Reaction steigert sich die Temperatur von selbst auf 70—75°, wobei das Chloroform abdestillirt; geht die Temperatur zurück, so hilft man mit Dampf nach. Ist alles Chloroform verdampft, erzeugen also Tropfen des Destillates im Wasser keine Trübung mehr, so wird die Vorlage gewechselt, der unzersetzt gebliebene Alkohol abdestillirt. Das chloroformhältige Destillat bildet zwei Schichten; die untere, chloroformhältige, wird von der darüberstehenden, wässerigen, getrennt, einigemal mit Wasser gewaschen und dann einige Tage unter jeweiligem Schütteln über concentrirter Schwefelsäure getrocknet, wobei zugleich die neben Chloroform gebildeten chlorhältigen Substitutionsproducte unter starker Bräunung zerstört werden. Die Behandlung mit Schwefelsäure wird wiederholt, solange die Säure noch gefärbt wird. Dann trennt man das Chloroform, wäscht es mit verdünnter Sodalösung, entwässert es über Chlorcalcium und unterwirft es schliesslich der Destillation.

Bei diesem Verfahren ist darauf zu achten, dass bei der Einwirkung des Chlorkalks auf den Weingeist die Temperatur nicht über 75° gesteigert wird, indem darüber hinaus die Einwirkung unter starkem Aufschäumen vor sich geht und andere Producte gebildet werden.

Der Process, welcher bei der Chloroformbildung stattfindet, wird gemeiniglich derart erklärt, dass zuerst durch das Calciumhypochlorit aus dem Alkohol Wasser und Aldehyd gebildet wird: $4\,C_2H_5OH + 2\,Ca(OCl)_2 = 4\,H_2O + 4\,C_2H_4O + 2\,CaCl_2$; hierauf tritt der Aldehyd mit dem Hypochlorit in Gegenwirkung und bildet Chloral und Calciumhydroxyd. $4\,C_2H_4O + 6\,Ca(OCl)_2$ geben $4\,C_2HCl_3O + 6\,Ca(OH)_2$; endlich wirken die beiden letzten Producte aufeinander, wobei Chloroform und ameisensaures Calcium entstehen: $4\,C_2HCl_3O + 2\,Ca(OH)_2 = 4\,CHCl_3 + 2\,Ca(CHO_2)_2$. Es lässt sich jedoch der Process auch nach der Reactionsgleichung darstellen: $4\,C_2H_5OH + 8\,[Ca(OCl)_2CaCl_2]$ geben $2\,CHCl_3 + 13\,CaCl_2 + 3\,(Ca(CHO_2)_2 + 6\,H_2O$.

Eigenschaften. Das Chloroform ist eine farblose, neutrale, eigenthümlich riechende und süsslich schmeckende Flüssigkeit von specifischem Gewichte bei 15° 1·502, die bei 62·05° unter normalem Luftdruck siedet. Unter gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Licht erleidet es eine Zersetzung, die sich durch Bildung von Chlorwasserstoff,

Chlorkohlenstoff, Chlorkohlenoxyd und selbst Chlor bemerkbar macht. Diese Zersetzung tritt bei Gegenwart von Feuchtigkeit rascher, bei Anwesenheit von etwas Alkohol (0·5—1·0 Procent) langsamer ein, weshalb auch die Pharmacopoe sowohl im specifischen Gewicht des officinellen Präparates, als bezüglich des Siedepunktes geringe Abweichungen zulässt. Das specifische Gewicht beträgt bei einem Alkoholgehalte von $^1/_4$ Procent = 1·4977, von $^1/_2$ Procent = 1·4936, bei 1 Procent = 1·4851 und bei 2 Procenten = 1·4702. Der Siedepunkt vermindert sich bei $^1/_2$ Procent Alkoholgehalt auf 61·07—61·8°, bei 1 Procent auf 60·27—61·6° und bei 2 Procenten auf 59·0—61·2°. Mit Wasser ist das Chloroform nicht mischbar; in 100 Grammen Wasser sind bei 17·5° nur 0·712 Gramme Chloroform enthalten.

Die wässerige Chloroformlösung schmeckt süss; Wasser wird vom Chloroform sehr wenig aufgenommen. Mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen ist das Chloroform in allen Verhältnissen mischbar. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure greifen das Chloroform in der Kälte nicht an. Ein Gemisch aus beiden rauchenden Säuren zersetzt das Chloroform beim Erhitzen unter Bildung von Nitrochloroform (Chlorpikrin), $CCl_3(NO_2)$, und gasförmigen Zersetzungsproducten. Chlor verwandelt im directen Sonnenlichte das Chloroform in Tetramethan, CCl_4 (Vierfach-Chlorkohlenstoff). Wasserstoff im Status nascens verwandelt das Chloroform unter Bildung von Chlorwasserstoff in chlorärmere Methane. Kalium und Natrium wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Chloroform. Alkoholische Kalilösung zersetzt es in der Wärme in ameisensaures Kalium und Chlormetall: $CHCl_3 + 4KOH = 3KCl + HCO_2K$ und $2H_2O$. Erwärmte Kalilösung reducirt, mit Chloroform gemischt, die Fehling'sche Kupferlösung. Mit Ammoniak bildet es beim Erhitzen im geschlossenen Rohre Cyanammonium und Chlorammonium. Mit salpetersaurer Silberlösung und Alkali erwärmt, wird das Chloroform vollständig zersetzt; es wird Kohlensäure und Chlorsilber gebildet und zugleich metallisches Silber ausgeschieden. Für sich ist das Chloroform nicht entzündlich, mit Weingeist gemischt und angezündet, färbt es die Flamme grün, unter Abscheidung von viel Russ tritt Salzsäure auf.

Als besondere Reactionen, durch welche sich das Chloroform nachweisen lässt, sind hervorzuheben: das Verhalten desselben zu primären Aminbasen, Aethylamin, Anilin etc., mit welchen es, in alkoholischer Kalilösung erwärmt, Carbylamine (Isonitrile) bildet, die sich durch ihren höchst widrigen Geruch bemerkbar machen. Die Reaction wird derart vorgenommen, dass man einen Tropfen des vermeintlichen Chloroforms (auch eine weingeistige Lösung desselben) in die alkoholische Kalilösung gibt und dann einen Tropfen einer Monaminbase oder eines Salzes derselben zufügt; beim Erwärmen des Gemisches entwickelt sich der charakteristische Geruch. Durch diese Reaction lässt sich das Chloroform von ihm ähnlichen Flüssigkeiten — Aethyliden-, Aethylen-, Methylenchlorid — unterscheiden. Dagegen verhalten sich das Chloral, das Bromoform, Jodoform und das Tetrachlormethan zu Monaminen ebenso. Reactionen des Chloroforms.

Fügt man eine Spur Chloroform zu einer Lösung von 0·1 Gramm Resorcin in 1—2 Cubikcentimeter Wasser und setzt dann einige Tropfen einer 15procentigen Natronlösung zu und erhitzt zum Sieden, so nimmt die Mischung eine gelbrothe Färbung mit prächtiger Fluorescenz an. Chloral und Jodoform geben dieselbe Reaction.

Werden 0·050 Gramme α- oder β-Naphthol in concentrirter Kalilauge (1 : 2) erwärmt und dann mit einer geringen Menge Chloroform versetzt, so zeigt sich alsbald eine blaue Färbung, die an der Luft in Grün und dann in Braun übergeht. Auf Zusatz von Säuren erhält man einen ziegelrothen Niederschlag.

Schüttelt man ein mit absolutem Alkohol schwach befeuchtetes Stück Aetznatron mit gepulvertem Thymol und tröpfelt dann Chloroform zu, so färbt sich das Gemisch roth.

Wird Chloroform in eine Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure getröpfelt, so entwickelt sich schon bei 15°, rascher beim Erwärmen das erstickend riechende Chlorkohlenoxyd und Chlor.

Auffindung des Chloroforms in Untersuchungsobjecten.

Um Chloroform in Untersuchungsobjecten nachzuweisen, fügt man denselben etwas Alkohol und Phosphorsäure zu und unterwirft das Gemenge bei sorgfältiger Kühlung der Destillation im Wasserbade. Das Destillat wird mit den vorerwähnten Reactionen geprüft; einen Theil desselben verwendet man zur Bildung von Cyanammonium, indem man demselben etwas Chlorammonium und alkoholische Kalilauge zusetzt und in einem zugeschmolzenen Glasrohre, das nur bis zu einem Viertheil des Volums damit angefüllt ist, im Wasserbade einige Stunden erhitzt. Das gebildete Cyan ist in der pag. 328 angegebenen Art nachzuweisen.

Quantitative Bestimmung.

Quantitativ lässt sich das Chloroform aus der Menge Chlor ermitteln, welche bei der Zerlegung des Chloroforms mittelst alkoholischer Natronlauge durch Erwärmen am Rückflusskühler im Wasserbade an Natrium gebunden und mass- oder gewichtsanalytisch bestimmbar wird. 106·5 Gewichtstheilen Chlor entsprechen 119·5 Gewichtstheile Chloroform.

Prüfung.

Zur Prüfung des Chloroforms (vergl. Bd. III, pag. 54) ist zu bemerken, dass vor Allem dessen Flüchtigkeit und Geruch zu berücksichtigen ist. Es darf durchaus nicht erstickend riechen oder gar beim Oeffnen der nicht ganz gefüllten Flasche bei Annäherung eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes Nebel bilden. 1—2 Cubikcentimeter Chloroform, auf einem sorgfältig gereinigten Uhrglase, vor Staub geschützt, verdunstet, dürfen keinen wie immer beschaffenen Rückstand lassen, das Uhrglas keinen Geruch zeigen und nach dem Betröpfeln mit Schwefelsäure keine Färbung annehmen. Das Schüttelwasser vom Chloroform darf auf empfindliche Lackmustinctur nicht verändernd wirken, mit Silbernitrat weder eine weisse Trübung, noch nach längerer Einwirkung eine metallische Ausscheidung bewirken. Chloroform darf, mit jodsäurefreiem Jodkalium geschüttelt, durchaus keine violette Färbung annehmen. Hiemit wird sowohl freies Chlor aber auch die Anwesenheit von chlorhältigen Derivaten angedeutet, welche bei Anwendung des Chloroforms zur Narkose nachtheilige und selbst gefährliche Zufälle veranlassen können.

Reinigung des zersetzten Chloroforms.

Ein in Folge längerer Aufbewahrung bereits zersetztes Chloroform soll niemals als Anaestheticum verwendet werden; unter Umständen mag auch ein nur alkoholhältiges Präparat bedenklich sein. Um ein zersetztes oder alkoholhältiges Chloroform wieder verwendbar zu erhalten, wird dasselbe zuerst mit etwas Wasser von 30° geschüttelt, dann mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen, hierauf mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, und falls diese eine bräunliche Färbung zeigt, wiederholt mit Schwefelsäure geschüttelt, schliesslich aus einem sorgfältig getrockneten Apparate im Wasserbade mit eingesetztem Thermometer abdestillirt. Den ersten Antheil sammelt man für sich; was zwischen 60·5 bis 62° übergeht, wird in besonderen, vorher getrockneten Aufbewahrungsgefässen aufgefangen, um es zur Narkose geeignet zu halten.

Für die Beurtheilung der Güte und Reinheit des Präparates soll die Ermittlung des specifischen Gewichtes und des Siedepunktes nie unterlassen werden. Nicht blos der Alkoholgehalt, auch dessen chlorhältige Substitutionsproducte (vergl. pag. 543) beeinflussen, und zwar letztere im entgegengesetzten Sinne, das specifische Gewicht und den Siedepunkt derartig verunreinigten Chloroforms.

Jodoformium. Jodoform. HCJ_3. Moleculargewicht 394.
Formylium trijodatum. Formyltrijodid. Trijodmethan.

Das Jodoform entsteht, wenn Jod bei Gegenwart von Aetz- oder kohlensauren Alkalien auf wässerigen Alkohol einwirkt. Die Reaction findet selbst bei grossen Verdünnungen statt, weshalb dieselbe auch benützt wird, um Alkohol nachzuweisen. Indess liefern Aldehyd, Essigäther, Aceton, Zucker, Dextrin, Eiweisskörper und noch

viele andere organische Verbindungen bei gleicher Behandlung ebenfalls Jodoform. Aus reinem Methylalkohol lässt sich dasselbe nicht erhalten.

Die Darstellung des Jodoforms ist nur in Fabriken, wobei die in grosser Menge gebildeten Jodide und Jodate weiter verwerthet werden, vortheilhaft. Der Bildung des Jodoforms geht die Bildung von Jodal nicht voraus, wie das Chloral bei Bildung des Chloroforms; es ist bisher Jodal überhaupt nicht dargestellt, dagegen finden sich als Nebenproducte Ameisensäure und Essigsäure. Sieht man von der Entstehung der Jodide und Jodate ab, so lässt sich die Bildung des Jodoforms durch die Reactionsgleichung darstellon: $C_2H_5OH + KOH + 8J = CHJ_3 + KJ + HCOOH + 4HJ$. Bereitung.

Zur Darstellung des Jodoforms werden 2 Theile krystallisirtes, kohlensaures Natrium in 10 Theilen Wasser gelöst, 1 Theil 90procentiger Alkohol zugesetzt, auf 60—80° erwärmt, sodann 1 Theil zerriebenes Jod eingetragen; sobald die Jodfärbung verschwunden, lässt man die Flüssigkeit langsam erkalten; es erfolgt die Ausscheidung gelber Krystallflitter, die gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Die Mutterlaugen enthalten nahe 80 Procente des angewendeten Jods als Jodnatrium und Natriumjodat. Um diese Mengen zu verwerthen, setzt man neuerdings 2 Theile Natriumcarbonat und 1 Theil Alkohol zu, erwärmt wieder auf 60—80° und leitet Chlorgas ein, solange Ausscheidung von Jod und Wiederentfärbung stattfindet. Aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich im Verlauf von 12 Stunden wieder Jodoform ab, das in gleicher Weise behandelt wird. So lässt sich die Ausbeute bis etwa 50 Procente des angewendeten Jods steigern. Durch Umkrystallisiren wird das gewonnene Jodoform gereinigt. Das Einleiten von Chlorgas kann durch vorsichtigen Zusatz einer Chlorkalklösung ersetzt werden. Ein Ueberschuss des einen wie des anderen Zusatzes ist zu vermeiden.

Durch Elektrolyse lässt sich schön krystallisirtes Jodoform gewinnen, indem man in eine Auflösung von 5 Theilen Jodkalium in 50 Theilen Wasser und 3 Theilen Alkohol Kohlensäure einleitet und sie zugleich der Wirkung eines galvanischen Stromes aussetzt.

Das Jodoform bildet kleine, gelbe, unter dem Mikroskop sechsstrahlig erscheinende, hexagonale Blättchen oder Täfelchen; aus ätherischen Lösungen werden grosse, sechsseitige, glänzende, citrongelbe Krystalle erhalten. Es besitzt einen safranartigen, stark an Objecten haftenden Geruch. In Wasser ist es kaum, in 90procentigem Weingeist bei 15° in 50 Theilen, in Aether in 5 Theilen löslich; von kochendem Weingeist fordert es 10 Theile zur Lösung. Die alkoholische Lösung schmeckt unangenehm süsslich. In Chloroform und in Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, in Glycerin wenig; von fetten und ätherischen Oelen — am leichtesten von Zimmt- und Kümmelöl — wird es namentlich in der Wärme gelöst. Eigenschaften.

Das Jodoform schmilzt bei 120°, es verdampft jedoch schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur; es verflüchtigt sich leicht und ohne Zersetzung mit den Wasserdämpfen; für sich ist es nicht destillirbar. Rasch erhitzt, scheidet es Jod aus und wird zersetzt. Im dunklen Raum lässt es sich ohne Zersetzung aufbewahren, im zerstreuten Tageslicht scheidet sich Jod aus, das den Stärkekleister blau färbt. Jodoform, unter Wasser dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, erleidet alsbald eine Zersetzung. Im Wasser lässt sich Jod und Jodwasserstoffsäure nachweisen. Aehnliche Zersetzungen treten in ätherischen und in Chloroformlösungen des Jodoforms auf. In der Hitze wird Methylenjodid, CH_2J_2, als eines der Zersetzungsproducte gebildet.

Durch Einwirkung von Brom auf Jodoform entsteht flüssiges Bromjodoform, $HCBr_2J$, und Bromoform, $HCBr_3$.

Mit Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber, Silber in der Wärme zerrieben, findet Zersetzung des Jodoforms unter Bildung von Acetylen, C_2H_2, Methylenjodid, CH_2J_2, Jodmethyl, CH_3J, statt. Mit Kalium oder Natrium gemengtes Jodoform wird schon in der Kälte, mit Quecksilberoxyd gemengt in der Wärme unter Explosion zersetzt.

Prüfung. Bei Prüfung des Jodoforms (vergl. Bd. III, pag. 115) ist darauf zu sehen, dass das Schüttelwasser keine gelbe Färbung und bitteren Geschmack annehme, wodurch eine Beimengung von Pikrinsäure (pag. 300) angezeigt wird; auch auf Lackmus weder sauer, noch alkalisch reagire und durch Silberlösung nicht sofort getrübt werde (Jodnatrium).

Um Jodoform in thierischen Substanzen — Harn, Blut etc. — nachzuweisen, unterwirft man dieselben nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure der Destillation; das schwach alkalisch gemachte Destillat wird mit Aether ausgezogen, der ätherische Auszug lässt nach dem Verdunsten einen Rückstand, der durch den Geruch und die Krystallform unter dem Mikroskop als Jodoform erkennbar ist. Als weiterer Nachweis kann die bei Chloroform angegebene Resorcinreaction benützt werden (pag. 547).

Alcohol amylicus. Amylalkohol. $C_5H_{11}OH$. Moleculargewicht 88. Fuselöl.

Alkohole der vorstehenden Formel können der Theorie nach acht existiren: vier primäre, drei secundäre, ein tertiärer. Bekannt sind vorderhand nur sechs. Unter denselben ist der Gährungsamylalkohol am längsten bekannt, der Hauptbestandtheil des Fuselöls, aus dem er durch fractionirte Destillation gewonnen wird, indess kein einheitliches Product darstellt. Als Arzneimittel hat derselbe kaum Anwendung gefunden, aber einige seiner Derivate — der salpetrigsaure Amyläther, das Amylen, die Valeriansäure — werden arzneilich gebraucht. Auch wird er zur Darstellung von Fruchtessenzen (zusammengesetzte Amyläther) und für chemisch-analytische Arbeiten als Lösungsmittel vielfach benützt.

Gewinnung. Gegen Ende der Rectification des insbesondere aus Kartoffeln oder Melasse erhaltenen Rohspiritus geht ein trübes, auf Wasser schwimmendes Oel über, dem man den Aethylalkohol durch Schütteln mit Wasser oder gesättigter Kochsalzlösung, das Wasser aber durch Behandeln mit Chlorcalcium entzieht; schliesslich unterwirft man es der fractionirten Destillation, wobei die zwischen 128—132° siedenden Antheile für sich gesammelt werden. Meist enthält das Destillat kleine Mengen von Pyridin, C_5H_5N, das man durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entfernt. Der so gewonnene Gährungsamylalkohol enthält als überwiegenden Bestandtheil einen optisch inactiven Amylalkohol, dessen Zusammensetzung durch die Formel $\begin{smallmatrix}H_3C\\H_3C\end{smallmatrix}\rangle CHCH_2CH_2OH$ dargestellt wird. Demselben sind bald grössere, bald kleinere Mengen eines optisch activen, links drehenden Amylalkohols beigemengt, der dem ersteren sehr ähnlich, aber für sich noch nicht rein dargestellt ist, jedoch eine andere Constitution besitzt, die durch die Formel $\begin{smallmatrix}CH_3\\C_2H_5\end{smallmatrix}\rangle CHCH_2OH$ ausgedrückt werden kann. Neben diesen beiden Bestandtheilen ist jedoch noch eine kleine Menge eines rechts drehenden und auch eine kleine Quantität von einem primären und von einem secundären Normalamylalkohol vorhanden. Die aus dem Gährungsamylalkohol schlechtwegs als Amylverbindungen gewonnenen Körper sind demnach keineswegs einheitliche, sondern Gemenge von Abkömmlingen der verschiedenen im Gährungsfuselöle enthaltenen Amylalkohole.

Eigenschaften. Der Gährungsamylalkohol ist ein farbloses, dünnflüssiges, das Licht stark brechendes Liquidum von durchdringendem, unangenehm fuselartigem Geruche und brennendem Geschmacke; eingeathmet bewirkt er Hustenreiz, Athembeklemmung und Kopfschmerz. Angezündet, brennt er mit leuchtender, stark russender Flamme.

Der Gährungsamylalkohol siedet bei 129—131°, zeigt das specifische Gewicht 0·814 bei 15°, ist in Wasser wenig, und zwar in heissem Wasser noch weniger löslich; vom Alkohol und Aether wird er in jedem Mengenverhältniss aufgenommen.

Ein Gemisch gleicher Gewichtstheile Gährungsamylalkohols und geschmolzenen Chlorzinks der Destillation unterworfen, liefert einen zwischen 30—40° siedenden Kohlenwasserstoff, das Amylen, C_5H_{10}, welches als sehr wirksames Anästheticum empfohlen wurde, sich jedoch leicht zu höher siedenden Flüssigkeiten polymerisirt.

Der neuester Zeit als Hypnoticum empfohlene tertiäre Amylalkohol, $HOC(C_2H_5)(CH_3)_2$, Amylenhydrat, Dimethyläthylcarbinol genannt, wird aus 1 Volum Amylen und 2 Volumen mit Wasser verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) dargestellt, indem man das in eine Kältemischung gestellte Gemenge stark schüttelt, hierauf das ungebunden gebliebene Amylen von der sauren Flüssigkeit trennt, diese mit dem doppelten Volum Eiswasser verdünnt. Die klar filtrirte Lösung wird mit Natronlauge neutralisirt, der Destillation unterworfen. Es geht anfänglich der tertiäre Amylalkohol mit Wasser über; man entzieht das Wasser durch Pottasche und sammelt die rectificirte, bei 100—104° übergehende Flüssigkeit. Diese riecht nach Campher und Pfefferminzöl, siedet bei 102°, hat das specifische Gewicht 0·812, erstarrt bei — 12·5° zu einer krystallinischen Masse, löst sich in 8 Theilen Wasser; Reaction neutral. Wirkt in wässeriger Lösung innerhalb 10 Minuten auf Kaliumpermanganat nicht entfärbend. Ist sehr hygroskopisch. Vor seiner arzneilichen Verwendung soll dessen Reinheit nach den eben angegebenen Richtungen geprüft werden. Amylenhydrat.

Amylium nitrosum. Salpetrigsaurer Amyläther. $C_5H_{11}ONO$.

Moleculargewicht 117.

Aether amylico-nitrosus. Amylnitrit.

Das einfachste Verfahren bei Darstellung des Amylnitrits besteht darin, dass man in einen mit einer Kühlvorrichtung versehenen Kolben reinen, bei 130 bis 131° siedenden Amylalkohol eingiesst und dann bei einer Temperatur von 70—80° so lange salpetrige Säure einleitet, als noch der Geruch nach Fuselöl wahrnehmbar ist. Hierauf wird das Reactionsproduct möglichst rasch mit gebrannter Magnesia oder verdünnter Sodalösung entsäuert, die neutrale Flüssigkeit mit Chlorcalcium entwässert und unter Zusatz von reinem, geschmolzenem Chlorcalcium und etwas gebrannter Magnesia aus dem Wasserbade rectificirt. Die zwischen 90—98° übergehende Flüssigkeit ist zu sammeln und durch nochmalige Rectification zu reinigen. Darstellung.

Das Amylnitrit ist eine bewegliche, neutrale, blassgelbliche Flüssigkeit von fruchtartigem Geruche und brennendem, würzigem Geschmacke. In Wasser ist es nicht löslich, mit Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther in jedem Verhältnisse mischbar. In Aethylalkohol gelöst, setzt sich langsam das Amylnitrit in Aethylnitrit und Amylalkohol um. Bei 15° besitzt es das specifische Gewicht 0·902; es siedet bei 94—95°. Angezündet, brennt es mit gelber, leuchtender Flamme. Eigenschaften.

Bei Zutritt von Luft und Licht erleidet das Amylnitrit eine Zersetzung, erlangt saure Reaction; es bildet sich Valeriansäure, valeriansaurer Amyläther und Amylalkohol. Mit concentrirter Eisenoxydulsalzlösung in Berührung, tritt schon nach kurzer Zeit an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine dunkle Zone auf.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit soll das Präparat in kleinen, mit Glasstopfen verschlossenen Gefässen, vor dem Lichte geschützt, aufbewahrt werden. Durch Zusatz einiger Krystalle von neutralem, weinsaurem Kalium sucht man der Zersetzung zu begegnen.

Zu dem von der Pharmacopoe (vergl. Bd. III, pag. 25) angegebenem Prüfungsverfahren ist nichts weiter beizufügen.

Aus dem Amylalkohol lassen sich alle Derivate darstellen, welche aus Alkoholen überhaupt, und insbesondere aus dem Aethylalkohol, erhalten werden. Bei der Mehrzahl derselben führen auch dieselben Methoden zum Ziele.

Allylverbindungen.

Allylii sulfocyanidum. Oleum sinapis aethereum. Aetherisches Senföl.

C_3H_5NCS. Moleculargewicht 99.

Allylsenföl. Schwefelcyanallyl. Isosulfocyanallyl.

Vorkommen. Das Allylsenföl ist der fast ausschliessliche Bestandtheil des aus den Samen von Sinapis nigra und Sinapis juncea bereiteten Oeles. Gemischt mit wechselnden Mengen von Diallylsulfid $(C_3H_5)_2S$, findet es sich in den ätherischen Oelen anderer Cruciferen, in Cochlearia armoracia, Raphanus raphanistrum, Sisymbrium officinale, Alliaria officinalis etc. Dasselbe ist indess in den genannten Pflanzen nicht fertig gebildet enthalten, sondern entsteht in ähnlicher Art, wie das Bittermandelöl aus dem Amygdalin vermittelst des Emulsins, durch die Einwirkung des fermentartigen Körpers, des Myrosins, auf das in den bezeichneten Pflanzentheilen enthaltene myronsaure Kalium bei Gegenwart von Wasser. Aus myronsaurem Kalium: $C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}$, entsteht $C_3H_5NCS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$.

Darstellung. Behufs der Darstellung werden die gepulverten und entfetteten Samen des schwarzen oder Sareptasenfs in einer verzinnten Destillirblase mit 6 Theilen kalten Wassers übergossen und nach mehrstündigem Stehen der Destillation unterworfen, diese fortgesetzt, solange das wässerige Destillat noch nach Senföl riecht. Nachdem sich das gesammelte Destillat geklärt hat, wird das abgeschiedene Oel mit Chlorcalcium entwässert, dann rectificirt und der bei 147—148° übergehende Antheil für sich gesammelt. Ausbeute bei gut geregelter Dampfdestillation 0·8 Procente. Das Senföl enthält in Folge eingetretener Zersetzung geringe Mengen Cyanallyl und Schwefelkohlenstoff. Die Destillirapparate aus Kupfer sind zu vermeiden, weil unter Bildung von Schwefelkupfer Cyanallyl entsteht. Zweckmässiger werden Destillirapparate aus Glas benützt.

Synthetisch lässt sich das Senföl aus allylschwefelsaurem Kalium und Schwefelcyankalium mittelst Destillation erhalten, desgleichen aus Jodallyl, das mit Schwefelcyankalium in alkoholischer Lösung in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben erhitzt wird. Lässt man die Einwirkung in der Kälte vor sich gehen, so bildet sich eine isomere Verbindung, das Rhodanallyl, $CNSC_3H_5$.

Theoretische Beziehungen. Das Senföl ist der Repräsentant der isothiocyansauren Aether, die mit den thiocyansauren Aethern isomer sind. Beide unterscheiden sich nach der Art, wie der Kohlenstoff einerseits mit Stickstoff, anderseits mit dem Schwefel verknüpft ist. In den isocyansauren Aethern ist der Kohlenstoff mit dem Stickstoff durch zwei Affinitäten verknüpft, die dritte Stickstoffaffinität bindet das Alkoholradical. Der Schwefel ist mit seinen beiden Affinitäten an den Kohlenstoff gebunden; das Allylsenföl hat sonach folgende Structur: $(C_3H_5)NCS$. In den thiocyansauren Aethern hängt der Stickstoff mit seinen drei Affinitäten mit dem Kohlenstoffe zusammen, durch die vierte Kohlenstoffaffinität ist der Schwefel an den Kohlenstoff geknüpft, das Alkoholradical wird von der disponiblen Schwefelaffinität gebunden. Das dem Senföl isomere Rhodanallyl hat sonach die Formel $NCS(C_3H_5)$. Die isothiocyansauren Aether zeigen in ihrem chemischen Verhalten volle Uebereinstimmung mit dem Senföle und werden, um die Gemeinsamkeit ihres Verhaltens zu kennzeichnen, collectiv mit dem Namen Senföle zusammengefasst und durch die Beisetzung des Namens des Alkoholradicals, das sie enthalten, voneinander unterschieden.

Eigenschaften. Das Allylsenföl ist ein wasserhelles, frisch bereitet farbloses, aber bald sich gelb färbendes Oel von eigenthümlichem, scharfem Geruche und Geschmacke, zieht auf der Haut Blasen, siedet bei 148° und hat bei 15° das specifische Gewicht 1·020, löst sich wenig (1 : 900) in Wasser, besonders, wenn es noch nicht länger aufbewahrt ist; in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Unter der Einwirkung von Luft und Licht erfährt es eine Zersetzung, färbt sich rothbraun und scheidet gelbe Flocken ab. Ein derartig zersetztes Senföl gibt mit Eisenchlorid

die Schwefelcyanreaction, namentlich tritt die rothe Färbung in ätherischer Lösung stärker hervor.

Mit dem dreifachen Volum concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, wird das Allylsenföl unter Betheiligung von Wasser in Kohlenoxysulfid, COS, und Allylamin, $C_3H_5NH_3$, verwandelt. Auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° oder durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 200° wird unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasser Allylamin gebildet.

Alkoholische Kalilauge wirkt heftig ein; neben Kaliumcarbonat und anderen Producten entsteht allyloxythiocarbaminsaurer Aethyläther, $CS<^{NHC_3H_5}_{OC_2H_5}$, eine lauchartig riechende, bei 210—215° siedende Flüssigkeit, die glatter beim Erhitzen des Senföls mit absolutem Alkohol auf 100° entsteht.

Wird Senföl einige Zeit mit starker Ammoniakflüssigkeit unter Zusatz von Alkohol gelinde erwärmt, so verschwindet der Senfölgeruch; es wird neben Spuren von Rhodanammonium, Allylschwefelharnstoff, Thiosinamin, $CS^{NHC_3H_5}_{NH_2}$, gebildet, der farblose, lauchartig riechende, bitter schmeckende, rhombische Prismen darstellt, die bei 74° schmelzen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind und durch Digestion mit Bleihydroxyd oder Quecksilberoxyd in Allylcyanamid (Sinamin) übergehen, $CNNH(C_3H_5)$. Mit Wasser und Bleihydroxyd erwärmt, geht das Senföl in Diallylharnstoff (Sinapolin), $CO(NHC_3H_5)_2$, über, der in grossen, bei 100° schmelzenden Blättern krystallisirt.

Das Thiosinamin wird aus stark verdünnten wässerigen Lösungen durch Quecksilberchlorid, aus concentrirten durch Silbernitrat gefällt. Aus weingeistigen Lösungen des Allylsenföles wird durch Quecksilberchlorid ein weisser, durch Silbernitrat ein schwarzbrauner Niederschlag abgeschieden. Eisenchlorid erzeugt weder eine Färbung, noch eine Fällung.

Zu der von der Pharmacopoe gegebenen Charakteristik, wornach die Identität und Reinheit des Senföles zu beurtheilen ist (vergl. Bd. III, pag. 149), wird erläuternd und ergänzend Folgendes beigefügt: Bei Prüfung des Senföles ist die specifische Gewichts- und die Siedepunktsbestimmung nicht zu unterlassen. Das erstere kann zwischen 1·016 und 1·020 schwanken. Der Siedepunkt wird zwischen 147—149° sich bewegen. Beimengungen, die theils fälschlich zugesetzt, theils von der Bereitung und Aufbewahrung hineingelangt sein können, beeinflussen die physikalischen Eigenschaften, wenn sie in nicht sehr geringen Mengen zugegen sind. Das Chloroform, der Schwefelkohlenstoff, der Alkohol, das Cyanallyl haben insgesammt Siedepunkte, die beträchtlich tiefer, als der des Senföls liegen. Unterwirft man eine Probe von wenigen Grammen einer fractionirten Destillation aus dem Wasserbade, so destillirt der bei 48° siedende Schwefelkohlenstoff, ebenso das Chloroform und selbst der Alkohol und das bei 117° siedende Cyanallyl ab, wogegen nur Spuren Senföl bei der Temperatur des Wasserbades übergehen und sich daher leicht nachweisen lassen. Mercaptanartige Beimengungen sieden meist über 150° und erleiden dabei eine theilweise Zersetzung. Das specifische Gewicht des Senföls wird durch Beimengungen von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform erhöht, durch Alkohol, Cyanallyl (specifisches Gewicht = 0·835), durch ätherische und fette Oele meist erniedrigt. Beim Einfallen einiger Tropfen des Senföls in Wasser sinken dieselben in reinem Zustande sofort zu Boden, bei Gegenwart der genannten Körper entsteht eine Trübung. Durch die Probe mit concentrirter Schwefelsäure, welche auch die Pharmacopoe vorschreibt, werden, wenn braune Färbung auftritt, ätherische und fette Oele, auch Alkohol, angezeigt; empfindlicher noch ist diese Probe, wenn die Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure enthält. Chloroform und Schwefelkohlenstoff scheiden sich über der Schwefelsäure als ölige Schichte ab. Reines Senföl verdickt sich und erstarrt nach einigen Stunden krystallinisch, ohne bei dieser Probe eine Färbung zu bewirken. Prüfung.

Die Gegenwart phenolartiger Körper würde in einer weingeistigen Senföllösung durch einen Tropfen Eisenchlorid durch violette Färbung angezeigt. Altes Senföl gibt eine schwache Rhodanreaction.

Theils als Identitäts-, theils als quantitative Reaction wird die Umwandlungsfähigkeit des Senföls in Thiosinamin benützt. Auch die deutsche Pharmacopoe schreibt die Probe vor. Nach der Reactionsgleichung: $(C_3H_5)NCS$ (99 Gewichtstheile) + NH_3 (17 Gewichtstheile) = $(C_3H_5)HN(NH_2)CS$ (116 Gewichtstheile), gibt 1 Theil Senföl 1·171 Theile Thiosinamin. Werden also, wie die deutsche Pharmacopoe vorschreibt, 3 Gramme Senföl mit 3 Grammen Alkohol und 6 Grammen Ammoniak von 10 Procenten in einem Kölbchen geschüttelt, so klärt sich die Flüssigkeit in der Kälte nach einigen Stunden, rascher bei 50°, und man erhält Krystalle von Thiosinamin. Verdampft man die Mischung, wie sie ist, nach dem vollständigen Verschwinden des Senfölgeruches allmälig in einem gewogenen Schälchen bis zur Trockene im Wasserbade, so soll, wenn das Senföl rein war, der Rückstand ein dem theoretischen entsprechendes Gewicht zeigen oder doch demselben nahe kommen, demnach aus 3 Grammen der Probe 3·5 Rückstand erhalten werden. Die deutsche Pharmacopoe normirt die zulässige Gewichtsmenge auf 3·25—3·5. Diese Breite muss mit Rücksicht auf Nebenreactionen und die geringe Haltbarkeit des Senföls zugestanden werden.

Glycerinum. $(HOCH_2)CHOH(CH_2OH)$. Moleculargewicht 92. **Glycerin. Oelsüss.**

Die Atomgruppe C_3H_5 bildet einerseits die Grundlage für die Allylverbindungen, anderseits für das Glycerin und seine Derivate. In der ersten Verbindungsreihe functionirt dieselbe als einwerthiges, in der zweiten als dreiwerthiges Radical. Die Bindung der Kohlenstoffatome muss demnach eine verschiedene sein; bei dem einwerthigen Allyl ist dieselbe derart, dass das eine Kohlenstoffatom mit einer Affinität an das zweite angelagert, dagegen das zweite mit dem dritten mit zwei Affinitäten gebunden ist, $H_2C — CH = CH_2$. Bei der dreiwerthigen Gruppe (Propenyl) sind die Kohlenstoffatome untereinander nur durch je eine Affinität verknüpft. Uebrigens lassen sich die beiden Atomgruppen ineinander überführen, und dient insbesondere das Glycerin als Material für die Darstellung von Allylverbindungen.

Das Glycerin findet sich in freiem Zustande nicht in der Natur, ist aber, in der Form zusammengesetzter Aether mit den fetten Säuren verbunden, in den Fetten des Thier- und Pflanzenreiches enthalten. In noch nicht aufgeklärter Weise bildet es sich in geringen Mengen bei der weingeistigen Gährung und findet sich daher im Weine (0·9—1·5 Procent), sowie in allen anderen vergohrenen Flüssigkeiten.

Gewinnung. Zur Gewinnung dienen ausschliesslich die Fette, welche entweder mit Alkalien oder Bleioxyd zerlegt — verseift — oder durch gespannte Wasserdämpfe in fette Säuren und Glycerin gespalten werden. Die Hauptmenge des Glycerins wird als Nebenproduct bei der Stearinkerzenfabrication gewonnen. Das bei der Kerzen- und Seifenfabrication durch Abdampfen der Glycerinwässer abfallende Rohglycerin wird, je nachdem ein mehr oder weniger reines Product erhalten werden will, entweder raffinirt oder destillirt. Bei der Raffination entfernt man möglichst die darin enthaltenen Salze durch Krystallisation oder auf chemischem Wege, entfärbt mit Thierkohle und concentrirt die Lösung im Vacuumapparate. Das raffinirte Glycerin ist, wenn auch farb- und geruchlos, noch immer sehr unrein und daher für medicinische Zwecke nicht geeignet; es muss durch Destillation gereinigt werden. Man leitet in das bis zum spec. Gewichte 1·15 concentrirte Glycerin einen Dampfstrom von 110° so lange ein, als die abziehenden Wasserdämpfe noch sauer reagiren, erhöht dann die Temperatur auf 170—180° und destillirt mit überhitztem Dampf, der durch Apparate geht, die eine systematische Abkühlung derart ermöglichen, dass die Glycerin- und die Wasserdämpfe für sich gesammelt werden können. Eine weitere Reinigung des rectificirten Glycerins wird noch dadurch vorgenommen, dass man das möglichst entwässerte Glycerin einer Temperatur von 0° längere Zeit aussetzt und dasselbe durch Einlegen einiger Glycerinkrystalle zum Krystallisiren bringt. Die Krystalle

werden durch Ausschleudern in der Centrifuge von der Mutterlauge befreit. Bei der Rectification des Glycerins geht ein Theil in polymere Modificationen über, wodurch ein Verlust an Ausbeute unvermeidbar wird.

Das reine Glycerin ist eine farblose, wasserhelle, syrupdicke, geruchlose, süss schmeckende Flüssigkeit von neutraler Reaction, die bei 15^0 das specifische Gewicht 1·26 besitzt, bei 290^0 siedet, aber mit den Wasserdämpfen schon bei 100^0 bis 110^0 bemerkbar verdampft; es zieht aus der Luft Wasser bis zu 50 Procente an. **Eigenschaften.**

Wiewohl das Glycerin erst bei -40^0 eine gummiartige Masse bildet, so setzt es doch in genügend entwässertem Zustande unter nicht genauer erkannten Umständen bei längerem Stehen bei 0^0 rhombische, im feuchten Zustande sehr zerfliessliche Krystalle ab, die, einmal gebildet, grössere Glycerinmengen zur Krystallisation veranlassen, erst bei $20-21^0$ schmelzen und eine Flüssigkeit bilden, deren specifisches Gewicht 1·262 ist, während das gewöhnliche flüssige Glycerin bei 15^0 das specifische Gewicht 1·267 zeigt.

In offener Schale bis 150^0 erhitzt, fängt das wasserfreie Glycerin Feuer, es lässt sich jedoch auch am Dochte entzünden; die blau gefärbte Flamme ist wenig leuchtend. Im luftverdünnten Raume lässt sich das Glycerin destilliren, im lufthältigen Raume tritt jedoch theilweise Zersetzung, unter Bildung von Acroleïn aber auch Polymerisirung ein.

Mit Wasser und Alkohol mischt sich das Glycerin in allen Verhältnissen, in Aether jedoch, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen oder Kohlenwasserstoffen ist es unlöslich. Das Lösungsvermögen des Glycerins ist im Allgemeinen dem des Wassers ähnlich. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt es sehr langsam, sind aber gewisse Salze, Borax, Alaun, oder arsenige Säure, Brucin, Chininsulfat unter Erwärmen gelöst, so bleiben dieselben auch nach dem Abkühlen in grösserer Menge in Lösung, als in Wasser von gleicher Temperatur. Wismuthlösungen, die mit Glycerin versetzt werden, bleiben auf Zusatz von Wasser klar, desgleichen Antimonlösungen; Kupfer- und Eisenoxydulsalze scheiden bei Gegenwart von Glycerin durch Alkalien kein Hydroxyd aus. Auch Gase und Dämpfe werden von Glycerin reichlicher absorbirt, als von Wasser und bleiben haltbarer, so schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Blausäure. Wässerige Glycerinlösungen erleiden bei einer Temperatur von 40^0 unter dem Einflusse von Sporen der Spaltpilze bei Gegenwart von Calciumcarbonat und Ammoniaksalzen eine Gährung, bei der flüchtige, fette Säuren neben Alkoholen der gleichen Reihe gebildet werden.

Concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit dem Glycerin unter starker Erwärmung und bildet Glycerinschwefelsäure, $(C_3H_5) < {(OH)_2 \atop OSO_3H}$. Metaphosphorsäure bildet ganz analog Glycerinphosphorsäure. Beim Behandeln von Glycerin mit Chlorwasserstoffsäure werden je nach den obwaltenden Bedingungen unter Abscheidung von Wasser zwei oder ein Hydroxyl des Glycerins durch Chlor ersetzt, wobei Dichlor- oder Monochlorhydrin entsteht, $CH_2ClCH(OH)CH_2Cl$, oder $CH_2(OH)CH(OH)CH_2Cl$; um auch das dritte Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen, bedarf es der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Chlorhydrine. Aus Dichlorhydrin, $C_3H_5(OH)Cl_2$ und PCl_3Cl_2, entsteht Trichlorhydrin, $(C_3H_5)Cl_3 + PCl_3O + H_2O$. Jodphosphor und Jodwasserstoff wirken jedoch anders; es wird Allyljodid und Isopropyljodid gebildet.

Durch wasserentziehende Mittel wird das Glycerin beim Erhitzen in Acroleïn, C_4H_4O (Acrylaldehyd), überführt, so z. B. durch Phosphorsäureanhydrid, Kaliumbisulfat. Das Acroleïn stellt eine farblose, bei 52^0 siedende Flüssigkeit dar von höchst widerwärtigem Geruche und scharfer Wirkung auf die Schleimhäute. Bei längerem Aufbewahren wird das Acroleïn in eine feste, isomere Modification verwandelt. Es zeigt den Charakter der Aldehyde und reducirt ammoniakale Silberlösungen.

Kaliumpermanganat, in Substanz mit warmem Glycerin zusammengebracht, bewirkt Entzündung, in alkalischer Glycerinlösung erzeugt es Kohlensäure, Oxalsäure,

Tartronsäure, Ameisensäure und die niedrigeren Glieder der fetten Säuren; Silberoxyd, Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure oxydiren gleichfalls das Glycerin.

Als dreiatomiger Alkohol bildet das Glycerin auch alle Verwandlungsproducte, die überhaupt die Alkohole charakterisiren. Der Glycerinäther, $(C_3H_5)O_3(C_3H_5)$, wird erhalten, wenn man Glycerin mit entwässertem Chlorcalcium erhitzt. Bei 172° destillirt eine Flüssigkeit ab, die farblos, öldick, in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, beim weiteren Erhitzen unter Abspaltung von $2 H_2O$ in Phenol, aber beim Erhitzen mit Wasser in Glycerin zurückverwandelt wird.

An Stelle des Hydroxylwasserstoffes im Glycerin treten häufig schon beim Erhitzen mit Säurehydraten die Säurereste, wodurch die zusammengesetzten Glycerinäther entstehen. Die mit fetten Säuren gebildeten kommen in der Natur am häufigsten vor; sie stellen die Fette des Thier- und Pflanzenreiches dar. Tritt an die Stelle der Wasserreste das Hydrosulfuryl, SH, so entstehen die Sulfhydrate; treten die Haloide ein, so kommen die Hydrine zum Vorschein.

Je nachdem bei diesen Reactionen eine, zwei oder alle drei Hydroxylgruppen des Glycerins sich betheiligen, resultiren auch zweibasische, einbasische oder neutrale Ester, Mono-, Bi-, Triglyceride. Bei Betheiligung der mehrbasischen Säuren entstehen die sauren Ester des Glycerins. Bei gemässigter Oxydation bildet die Salpetersäure aus dem Glycerin die Glycerinsäure, die auch in heissem, mit Baryumhydroxyd gesättigtem Glycerin beim Eintragen von Quecksilberoxyd entsteht, $(HO)CH_2CH(OH)COOH$, und die Function einer einbasischen, dreiatomigen Säure besitzt. Die weiteren aus dem Glycerin theoretisch ableitbaren Säuren und deren Aldehyde sind noch nicht isolirt.

Ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugt beim langsamen Eintragen von Glycerin das sogenannte Nitroglycerin, das jedoch nach seinem ganzen chemischen Verhalten nicht ein Nitrokörper, d. h. eine Verbindung ist, in welcher an Kohlenstoffatome gebundener Wasserstoff durch NO_2 ersetzt wird, sondern als salpetersaurer Glycerinäther sich erweist.

Das Nitroglycerin, Glonoinum, Nitroleum, Sprengöl, $C_3H_5(NO_2)_3$, ist selbst als Arzneimittel empfohlen worden. Es bildet eine farblose oder schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit von süsslichem, gewürzhaftem Geschmack und höchst giftiger Wirkung; specifisches Gewicht 1·6, erstarrt bei 6° zu einer krystallinischen Masse, die bei 11° schmilzt, ist in Wasser und Glycerin fast unlöslich, mit kaltem Alkohol (1 : 10), aber auch mit Holzgeist, Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol u. s. w. mischbar.

Es explodirt bisweilen ohne nachweisbare Veranlassung beim Aufbewahren, bei starken Erschütterungen, durch Stoss oder Schlag und beim Erhitzen, mit furchtbarer Heftigkeit. In dünner Schichte ausgebreitet und an einer Stelle angezündet, brennt es ruhig ab. Alkoholische Kalilauge zerlegt es in Glycerin und Salpetersäure.

In porösen Substanzen aufgesaugtes Nitroglycerin lässt sich leichter handhaben, da es zufälligen Explosionen weniger unterliegt und findet in derartigen Formen als Sprengmittel Anwendung. Durch Extraction mit Aether lässt sich dasselbe aus solchen Stoffen wieder ausziehen. Zur Erkennung des Nitroglycerins mischt man eine Spur desselben mit einem Tropfen Anilin und ebensoviel Schwefelsäure; es tritt eine purpurrothe, auf Zusatz von Wasser grüne Färbung ein. Bei etwas beträchtlicherer Menge macht sich eine schwarzrothe Färbung und eine schwache Verpuffung bemerkbar. Eine charakteristische Reaction ist dieses Verhalten nicht; es wird auch durch Nitrokörper, Nitrate und Nitrite hervorgebracht.

Zur Prüfung des Glycerins auf seine Reinheit (vergl. Bd. III, pag. 102) ist noch zu bemerken, dass das Glycerin beim Erhitzen auf dem Platinbleche sich verflüchtigen und abbrennen muss, ohne dass dabei Kohle abgeschieden wird (Zucker, Gummi); mit einem Gemische aus 3 Theilen Alkohol und 1 Theile Aether muss das Glycerin eine klare Lösung geben, ohne dass eine Abscheidung von Salz und Gummi etc. stattfindet. Mit einem gleichen Volum Kalilösung gemischt, darf keine gelbe oder braune Färbung, die durch aldehydartige Körper, Acroleïn, Traubenzucker etc., verur-

sacht wäre, auftreten. Die Anwesenheit von Buttersäure macht sich durch den ranzigen Geruch bemerkbar, der besonders hervortritt, wenn man das Präparat in einem Reagensglase mit etwas verdünnter Schwefelsäure vermischt und im Wasserbade erwärmt.

Der Wassergehalt des Glycerins wird insbesondere durch Erniedrigung des specifischen Gewichts angedeutet. Nach den Bestimmungen der Pharmacopoe kann das specifische Gewicht 1·25 sein, sonach sind etwa 5 Procent Wasser concedirt. Aus nachstehender Tabelle lässt sich der den specifischen Gewichten entsprechende Glyceringehalt von wässerigen Lösungen bei der Temperatur von 12—14° entnehmen.

Spec. Gewicht	Procent	Spec. Gewicht	Procent	Spec. Gewicht	Procent	Spec. Gewicht	Procent	Spec. Gewicht	Procent	Spec. Gewicht	Procent	Spec. Gewicht	Procent
1·269	100	1·232	86	1·194	72	1·153	58	1·115	44	1·077	30	1·034	14
1·263	98	1·226	84	1·189	70	1·148	56	1·110	42	1·071	28	1·029	12
1·258	96	1·221	82	1·183	68	1·143	54	1·104	40	1·066	26	1·024	10
1·253	94	1·215	80	1·176	66	1·137	52	1·099	38	1·060	24	1·019	8
1·248	92	1·210	78	1·170	64	1·132	50	1·093	36	1·055	22	1·014	6
1·242	90	1·204	76	1·164	62	1·126	48	1·088	34	1·049	20	1·009	4
1·237	88	1·199	74	1·158	60	1·121	46	1·082	32	1·044	18	1·004	2
										1·039	16	1·002	1

Fette und fettähnliche Verbindungen.

Die Fette, das Spermacet, die Wachsarten sind zusammengesetzte, neutrale Aether, deren Bestandtheile einerseits die gesättigten und ungesättigten fetten Säuren der allgemeinen Formeln: $C_n H_{2n} O_2$ (gesättigte fette Säuren), $C_n H_{2n-2} O_2$ (Oelsäuren), $C_n H_{2n-2} O_3$ (Ricinölsäuren), $C_n H_{2n-4} O_2$ (Leinölsäuren), anderseits das Glycerin (eigentliche Fette) oder die einwerthigen Alkoholradicale der allgemeinen Formel $C_n H_{2n+1}$ sind, Wachsarten, Spermacet.

Die Fettsäureglyceride in den Fetten sind ausnahmslos aus 3 Molecülen fetter Säuren und 1 Molecül Glycerin unter Abscheidung von 3 Wassermolecülen entstanden, aufzufassen. Zusammensetzung der Fette. Die in der Natur vorkommenden flüssigen, sowie festen Fette bestehen nicht aus einem, sondern stets aus mehreren Glyceriden, aus Tripalmitin, Tristearin, Trioleïn etc., sind also Gemenge, in welchen die drei genannten Glyceride die hauptsächlichsten, jedoch nicht ausschliesslichen Bestandtheile ausmachen. Je nach den Mengenverhältnissen, in welchen diese Glyceride in den verschiedenen Fetten enthalten sind, ist deren Consistenz eine verschiedene. Das Trioleïn ist eine bei —6° erstarrende Flüssigkeit, das Tristearin dagegen schmilzt erst bei 71·5°. Die mit flüchtigen fetten Säuren (deren Kohlenstoffgehalt steigt bis C_{10} an) gebildeten Glyceride sind theils ölartige, theils feste Körper von niederen Schmelzpunkten.

In den Fetten lassen sich häufig auch freie fette Säuren nachweisen; sie verdanken aber ihren Ursprung der Zersetzung der Glyceride. Pflanzenfette nehmen häufig aus dem Pflanzengewebe zugleich gefärbte Stoffe auf, insbesondere Chlorophyll, weshalb sie grünlich oder gelblich gefärbt erscheinen. In den flüssigen Pflanzenfetten findet sich stets auch eine kleine Menge Cholesterin, das im Wollfett an fette Säuren zu Cholesterinäthern gebunden ist und nicht durch wässerige, sondern nur durch alkoholische Kalilauge aus diesen frei gemacht wird.

Die Fette sind normale Bestandtheile des Pflanzen- und Thierkörpers. Vorkommen. Alle Secrete des letzteren, mit Ausnahme des Harns, enthalten Fett. Im Pflanzen-

reiche sind es insbesondere die Früchte und Samen, auch Wurzeln gewisser Pflanzenfamilien, welche sich durch besonderen Fettreichthum auszeichnen. Die Gewebe des Thierkörpers sind insgesammt fetthältig. In grösseren Mengen abgelagert findet sich das Fett im Bindegewebe unter der Haut, im Netz der Bauchhöhle um die Nieren. Gewisse Säugethiere, die Wale, haben gewaltige Fettablagerungen; die Lebern der Dorsche und der Stockfische sind reich an Oel.

Gewinnung. Die Gewinnung der Pflanzenfette geschieht auf mechanischem Wege durch Auspressen der zerkleinerten Pflanzentheile, wobei die Anwendung von Wärme und Zusatz von Wasser, auch das Auskochen der Pressrückstände zu Hilfe genommen wird. Mit der Anwendung von Wärme, noch mehr durch siedendes Wasser, erleiden jedoch die gepressten Oele eine Spaltung, wobei Fettsäuren frei werden, einen fremdartigen Geruch und Geschmack annehmen. Fettärmere Stoffe werden mittelst Schwefelkohlenstoff oder Petroleumäther extrahirt, das Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Die durch Pressung gewonnenen Oele enthalten eiweissartige und schleimige Stoffe und bedürfen daher der Klärung durch längeres Ablagern oder der Raffinirung durch chemische Mittel. Am häufigsten wendet man Schwefelsäure an, die jedoch in nicht grösserer Menge als 1 bis 2 Procente einwirken darf, um zu verhindern, dass nicht auch das Fett angegriffen wird. Die schleim- und eiweissartigen Stoffe werden durch die Schwefelsäure verkohlt, in braunen, flockigen Massen abgeschieden, wenn durch Schütteln oder Umrühren sie mit der Säure in innige Berührung gebracht werden. Die Schwefelsäure muss sorgfältig durch Auswaschen mit Wasser, dem man etwas Kreide oder Kalkpulver zusetzt, entfernt werden. Durch Ausschleudern in Centrifugen sucht man die Trennung von Oel und Wasser zu befördern. Statt mit Schwefelsäure wird auch mit Chlorzink oder mit geringen Mengen Aetzlauge die Raffination bewirkt.

Die thierischen festen Fette werden durch Ausschmelzen des zerkleinerten Gewebes, die flüssigen durch Pressung gewonnen.

Allgemeine Eigenschaften. Die reinen Fette sind meist farblos, auch geruch- und geschmacklos, von neutraler Reaction, die festen krystallinisch. Ihr specifisches Gewicht ist niederer, als das des Wassers; das höchste specifische Gewicht zeigt das Ricinusöl (0·963), die sonstigen flüssigen Oele zeigen bei 15° ein zwischen 0·91—0·93 schwankendes specifisches Gewicht. Mit Wasser und wässerigen Flüssigkeiten sind die Fette nicht mischbar, auch concentrirter Alkohol löst nur das Ricinusöl klar auf. Leicht löslich sind sie in Aether, Chloroform, Petroleumäther, Benzol, Paraffin. Mit Gummi, Pflanzenschleim und Eiweisslösungen verrieben, vertheilen sich die Fette zu einer Emulsion.

An der Luft erleiden die Fette nach längerer Aufbewahrung eine Veränderung. Sie nehmen Sauerstoff auf, entwickeln Kohlensäure, erlangen eine saure Reaction und einen widrigen Geruch und Geschmack, der sich durch Schütteln mit kohlensaurer Kali- oder Natronlösung entziehen lässt; sie werden ranzig, und zwar um so rascher, wenn sie geringe Mengen von Albuminstoffen, Gewebsresten etc. enthalten. Dabei tritt eine Spaltung der Fette in Fettsäuren und Glycerin auf. Die Pflanzenöle zeigen hiebei ein besonderes Verhalten; die einen verlieren ihre Beweglichkeit, verdicken, die anderen trocknen zu einer festen, firnissartigen Masse ein. Darnach werden die Oele in nicht trocknende und trocknende unterschieden.

Die Fette sind nicht flüchtig; werden sie erhitzt, so beginnen sie bei 300° unter Zersetzung zu sieden und liefern neben anderen Zersetzungsproducten Acroléin, das aus dem Glycerin hervorgeht.

Mit ätzenden Alkalien, mit Bleioxyd oder mit gespannten Wasserdämpfen behandelt, werden sie verseift. Als charakteristisches gemeinsames Spaltungsproduct tritt hiebei das Glycerin auf. Die den Fetten ähnlichen Verbindungen, die Wachsarten, das Spermacet liefern beim Verseifen kein Glycerin, sondern einatomige Alkohole, entwickeln auch beim Erhitzen keinen Acroléingeruch.

Bei Untersuchung der Fette ist nebst der Bestimmung des specifischen Gewichts (welche bei flüssigen Fetten mittelst des Aräometers oder der Westphal-schen Wage, bei festen Fetten nach dem pag. 57 ff. angegebenen Verfahren zu ermitteln ist) und des Schmelzpunktes, auch Rücksicht zu nehmen auf den Wassergehalt, auf den Gehalt an Nichtfett, z. B. Casëin, Stärke, Mineralsalzen, auf die Ermittlung der flüchtigen Säuren, ferner der unlöslichen, der freien und gebundenen (verseiften) Fettsäuren, auf den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren — an Oelsäuren — dann an Oxyfettsäuren und endlich auf die Bestimmung des Glyceringehaltes. Untersuchung der Fette.

Lässt sich auch durch diese Bestimmungen nicht in allen Fällen die unverfälschte Beschaffenheit der einzelnen Fettarten mit voller Exactheit feststellen, so werden damit doch ganz werthvolle Anhaltspunkte zur Unterscheidung und Identificirung der Fette gewonnen.

Zur Ermittlung des Wassergehaltes werden 10 Gramme des Fettes genau abgewogen, in einem gewogenen Becherglase unter häufigem Umschwenken so lange im Wasserbade erwärmt, bis keine Wassertröpfchen und kein Entweichen von Wasserdunst mehr bemerkbar sind, hierauf das Gewicht ermittelt und der Temperatur von 100° so lange ausgesetzt, bis sich das Gewicht des über concentrirter Schwefelsäure erkalteten Glases constant erhält. Der Gewichtsverlust ergibt die Grundlage für die Berechnung des Wassergehaltes. Bestimmung: *a)* des Wassergehaltes;

Das getrocknete Fett wird behufs Bestimmung des etwa vorhandenen Nichtfettes mit Petroleumäther behandelt, die erfolgte Lösung des Fettes durch Filtration von dem auf dem gewogenen Filter gesammelten ungelösten getrennt, der Rückstand mit Petroleumäther vollkommen ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gleichfalls dem Gewichte nach bestimmt. Nach Beschaffenheit des mit dem Mikroskope untersuchten Rückstandes wird ein abgewogener Theil desselben im Platintiegel vorsichtig verascht, das Gewicht des Aschenrückstandes ermittelt und darnach der Gesammtgehalt der im untersuchten Fette enthaltenen Mineralbestandtheile berechnet. *b)* des Nichtfettes;

Der gesammte Fettgehalt der untersuchten Probe ergibt sich indirecte durch Abzug des Wassers und des Nichtfettgehaltes vom Gewichte der Probe.

Ueber die Menge und Qualität der im Fette enthaltenen fetten Säuren wird Aufschluss erhalten:

a) Durch Ermittlung der Säurezahl, d. h. der Anzahl von Milligrammen Kaliumhydroxyd, welche die in 1 Gramme wasserfreien Fettes enthaltenen freien Fettsäuren zu neutralisiren vermögen. Zu dem Ende werden 10 bis 30 Gramme des Fettes mit der dreifachen Menge 95procentigen Alkohols, der absolut frei von Säure sein muss, übergossen, das Gemisch bis zum Schmelzen des Fettes gelinde erwärmt, einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zugesetzt und unter tüchtigem Umschütteln mit zehntelnormaler Kalilauge bis zur bleibenden Rosafärbung titrirt. Da jedes Cubikcentimeter der Kalilösung 0·0056 Gramm KOH enthält, so ist, um die Säurezahl zu erhalten, die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter mit 5·6 zu multipliciren und das Product durch die Zahl, welche das Gewicht der Probe ausdrückt, zu dividiren. Gesetzt, es wären 25 Gramme Fett in der angegebenen Art behandelt und 12·5 Cubikcentimeter Zehntelnormal-Kalilösung zur Neutralisation verbraucht worden, so ergibt sich die Säurezahl 2·8, denn $12 \cdot 5 \times 5 \cdot 6 = \frac{70}{25} = 2 \cdot 8$. *c)* der Säurezahl:

b) Durch die Ermittlung der flüchtigen, in Wasser löslichen Säuren, welche in Fetten vorhanden sind, die Glyceride niederer fetter Säuren enthalten. Das hiezu am Allgemeinsten benützte Verfahren ist das bei der Untersuchung des Butterfettes von Reichert zuerst angewandte und von Meissl modificirte, wonach 5 Gramme reines Fett in einem 200 Cubikcentimeter fassenden Kölbchen mit circa 2 Grammen festem Aetzkali und 50 Cubikcentimetern 70procentigem Weingeist unter Umschütteln im Wasserbade bis zum Verschwinden öliger Tropfen erwärmt, die klare Seifenlösung bis zur gänzlichen Verflüchtigung des Alkohols, die durch Einblasen von Luft oder durch Herstellung eines luftverdünnten Raumes zu befördern ist, eingedampft wird. Der erhaltene Seifenleim ist in 100 Cubikcentimetern Wasser zu der flüchtigen Säuren: nach Reichart;

lösen, mit 40 Cubikcentimetern verdünnter Schwefelsäure (1:10) zu zersetzen, hierauf nach dem Eintragen von einigen hanfkorngrossen Bimssteinstücken, durch welche das stossende Sieden vermindert wird, der Destillation zu unterwerfen. Die Destillation soll langsam von Statten gehen; die entweichenden Dämpfe sind in einem kleinen Liebig'schen Kühler zu verdichten. Das Destillat ist in einem Kölbchen aufzufangen, das 110 Cubikcentimeter fasst. Die erst übergegangenen 10—20 Cubikcentimeter werden in das Kölbchen zurückgebracht, worauf genau 110 Cubikcentimeter abzudestilliren sind. Da bei der Destillation kleine Mengen nicht flüchtiger Fettsäuren mit den Wasserdämpfen mitgerissen werden, filtrirt man durch ein trockenes Filter 100 Cubikcentimeter genau ab, fügt einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und titrirt mit Zehntelnormal-Kalilösung bis zur bleibenden Rosafärbung. Bei der Berechnung ist selbstverständlich, weil 110 Cubikcentimeter Destillat gewonnen, aber nur 100 Cubikcentimeter zur Titrirung verwendet wurden, die Menge der verbrauchten Cubikcentimeter um 1 Zehntel zu erhöhen.

nach Nilson. Nilson hat dieses Verfahren wesentlich verbessert. Er verwendet 2·5 Gramme Fett, 1 Gramm reinstes Kalihydrat, gelöst in 5 Cubikcentimetern Weingeist von 70 Procenten, und verseift bei gelinder Wärme ohne weiteren Zusatz von Alkohol, indem das angewendete Quantum hiezu vollkommen ausreicht und die vollständige Entfernung des Alkohols nach der Verseifung im Wasserbade bei Herstellung eines luftverdünnten Raumes in viel kürzerer Zeit ohne Schwierigkeit erfolgt. Wird der Alkohol nicht vollständig entfernt, so erwächst für die folgende Bestimmung eine Fehlerquelle, indem der Alkohol in der sauren Flüssigkeit mit den flüchtigen fetten Säuren zusammengesetzte Ester bildet, die beim Titriren des Destillates mit Kalilösung nicht afficirt werden. Eine weitere Verbesserung besteht darin, dass statt Schwefelsäure Orthophosphorsäure (20 Cubikcentimeter vom specifischen Gewicht 1·125 bei $15^0 = 20$ Procent H_3PO_4) zur Zersetzung der Seife benützt wird, wodurch die bei Anwendung von Schwefelsäure mögliche Einwirkung auf Glycerin und die Fettsäuren, wobei flüchtige saure Stoffe entstehen können, entfällt. Die Destillation ist so zu regeln, dass innerhalb einer Minute 1 Cubikcentimeter Destillat übergeht und genau 50 Cubikcentimeter innerhalb 50 Minuten aufgesammelt werden. Das Destillat enthält stets eine unlösliche fette Säure — Laurinsäure? — weshalb es durch ein mit Wasser vorher durchtränktes, auf's Genaueste in ein Trichterchen eingepasstes Filterchen von 55 Millimetern Durchmesser laufen muss; das Auffanggefäss und dann das Filter werden mit 50 Cubikcentimetern siedendem, ammoniakfreiem Wasser ausgewaschen. Die gesammte, 100 Cubikcentimeter betragende Flüssigkeit wird dann, wie oben angegeben, titrirt. In der dabei verbrauchten, in Cubikcentimetern angegebenen Alkaliquantität hat man einen Ausdruck für den Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren. Nilson macht darauf aufmerksam, dass bei diesem wie immer modificirten Verfahren nicht die gesammte Menge der flüchtigen Fettsäuren in das Destillat übergeht, dass vielmehr bei mit gleichen Flüssigkeitsmengen wiederholten Destillationen die Destillate eine allerdings stetig abnehmende Menge Alkali verbrauchen, der Alkaliverbrauch jedoch für jede Destillation nahezu constant ist, so dass man den Schluss ziehen kann, dass die nach der ersten Destillation in der Retorte noch zurückbleibende Menge flüchtiger Fettsäuren in jedem Falle gleich gross oder nahe gleich gross sein dürfte. Der Alkaliverbrauch ist sonach nur ein relativer Ausdruck für den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren. Ueber die absolute Menge erhält man nur eine approximative Kenntniss.

Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren. Hehner's Zahl. *c*) Durch Ermittlung der in den Fetten enthaltenen, in Wasser **unlöslichen Fettsäuren**. Dazu wird das von **Hehner** eingeführte Verfahren benützt. 3 bis 4 Gramme wasserfreies und reines Fett werden sorgfältig abgewogen in einem Becherglase von etwa 250 Cubikcentimetern Inhalt mit 50 Cubikcentimetern Alkohol und 2 Grammen zerkleinertem, geschmolzenem Aetzkali zusammengebracht und unter jeweiligem Umrühren im Wasserbade so lange (5—10 Minuten) erwärmt, bis eine vollständige Verseifung eingetreten ist, die Flüssigkeit also durch

einige Tropfen Wasser nicht mehr getrübt wird. Die Seifenlösung wird behufs Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade zur Syrupdicke verdampft, der Rückstand in 100—130 Cubikcentimetern Wasser gelöst, mit Salz- oder Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und dann erwärmt, damit sich die ausgeschiedenen Fettsäuren als klares Oel abscheiden. Die ausgeschiedenen Fettsäuren sind auf einem gewogenen Doppelfilter zu sammeln und mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction des Filtrates zu waschen (1·5—2·0 Liter Waschwasser sind bei 4 Grammen Fett erforderlich). Nach dem Erkalten wird das Filter sammt den darauf befindlichen Fettsäuren in einem kleinen Becherglase bis zum Constantbleiben des Gewichtes bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Gewöhnlich gelingt es nicht, die unlöslichen Säuren vollkommen von den löslichen zu trennen.

Auch ist das Verfahren sehr zeitraubend. Statt das Gewicht der Säuren durch Wägung zu ermitteln, werden dieselben in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge titrirt, wobei jedoch selbstverständlich durch die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Kalilauge nicht die absolute Gewichtsmenge der vorhandenen fetten Säuren, sondern nur der chemische Wirkungswerth derselben zum Ausdruck kommt.

Bestimmung der Verseifungszahl nach Köttsdorfer.

d) Durch die Bestimmung der Verseifungszahl, d. h. der Anzahl Milligramme Kaliumhydroxyd, welche die in 1 Gramme wasserfreien Fettes überhaupt vorhandenen Fettsäuren, zu neutralisiren vermögen, ohne Rücksicht, ob diese Säuren in freiem oder gebundenem Zustande vorkommen, ob sie flüchtige oder in Wasser unlösliche sind. Diese Bestimmung wird nach Köttsdorfer derart vorgenommen, dass 1—2 Gramme wasserfreies, reines Fett in einem weithalsigen Erlenmeyer'schen Kolben mit 25 Cubikcentimetern kohlensäurefreier, titrirter, alkoholischer, halbnormaler Kalilauge übergossen und nach aufgesetztem Trichter 15 Minuten lang nahe zum Sieden erwärmt werden. Nach Zusatz von wenigen Tropfen der Phenolphtaleïnlösung wird der Ueberschuss des KOH mit halbnormaler Säure (Salz- oder Schwefelsäure) zurücktitrirt, bis die roth gefärbte Lösung in Gelb umschlägt. Zur Controle müssen 25 Cubikcentimeter der filtrirten Kalilösung in gleicher Weise 15 Minuten lang zum schwachen Sieden erhitzt und mit derselben halbnormalen Säure titrirt werden. Aus der Differenz beider Titrirungen lässt sich die Kalimenge berechnen, welche zur Verseifung der Substanz nothwendig war, woraus sich die Verseifungszahl ergibt.

Bestimmung der Jodzahl nach Hübl.

e) Durch die Bestimmung der Jodzahl, welche das Mass für den Gehalt an ungesättigten fetten Säuren der Oelsäurereihe gibt, ohne Rücksicht, ob diese frei oder als Glyceride vorhanden sind. Diese Bestimmungsmethode ist von Hübl angegeben, der sie als Jodadditionsmethode bezeichnet. Sie gründet sich auf die Ueberlegung, dass die Fettsäuren der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} O_2$, da sie keine disponiblen Affinitäten besitzen, auch mit den Halogenen keine Additionsreaction eingehen können, wogegen die Fette mit ungesättigten Säuren aus der Oelsäurereihe von der Formel $C_n H_{2n-2} O_2$, und der Leinölsäure, $C_n H_{2n-4} O_2$, Halogene zu binden vermögen. Es ist daher nur nöthig, die Halogenaddition unter Umständen herbeizuführen, unter welchen eine Substitution, d. h. ein Austausch von Wasserstoffatomen gegen Halogenatome ausgeschlossen ist, um die Menge des addirten Halogens genau ermitteln zu können.

In Rücksicht der verschiedenen Zusammensetzung der Fette muss auch die Jodmenge, welche dieselben binden, eine verschiedene sein. Die gesättigten fetten Säuren binden kein Jod. Die Glieder der Oelsäurereihe sind im Stande, 2 Atome, die der Leinölsäurereihe, 4 Atome Jod zu binden. Auch nach dem Gehalte an ungesättigten Säuren, bezüglich deren Glyceride, wird gleichfalls ein Fett mehr oder minder viel Jod zu binden vermögen. Da jedoch die Mischungsverhältnisse der Glyceride in ein und demselben Fette ziemlich constante sind, so ist auch die von ein und demselben Fette aufgenommene Jodmenge innerhalb gewisser Grenzen constant, so dass die Jodzahl zur Identificirung und zur Controle der Reinheit eines Fettes

Aufschluss geben kann. Hübl hat gefunden, dass eine alkoholische Jodlösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die ungesättigten Fettsäuren unter Bildung von Additionsproducten einwirkt und dass die Einwirkung sowohl auf die freien Säuren, als auch auf ihre Glyceride stattfindet.

Zur Ausführung sind erforderlich: Eine Auflösung von 25 Grammen Jod in 500 Cubikcentimetern 95procentigem Alkohol und ebenso eine Lösung von 30 Grammen Quecksilberchlorid, gleichfalls in 500 Cubikcentimetern 95procentigem Alkohol. Letztere Lösung ist, wo nöthig, zu filtriren. Beide werden gesondert aufbewahrt und erst im Bedarfsfalle nach gleichen Volumen gemischt. Der Titre der Mischung ist nach 24-stündigem Stehen unmittelbar vor dem Gebrauche mit zehntelnormal-unterschwefligsaurem Natrium genau unter den Umständen und Bedingungen auszuführen, unter welchen die Prüfung des Fettes vorgenommen wird.

Bei Vornahme der Probe werden von trocknenden Oelen und Thranen 0·2 bis 0·3 Gramme von nicht trocknenden Oelen 0·3—0·4 Gramme, von festen Fetten 0·8—1·0 Gramm genau abgewogen, in 10 Cubikcentimetern reinem Chloroform gelöst und darauf 25 Cubikcentimeter der Jodlösung, die stets im Ueberschuss vorhanden sein muss, zugesetzt. Bei freien Fettsäuren ist die Jodirung schon bei geringem Jodüberschusse eine vollkommene, bei Fetten muss ein grösserer Jodüberschuss, nicht unter 30 Procent, vorhanden sein, weil sonst zu geringe Zahlen erhalten werden. Die Mischung wird zweckmässig im verschliessbaren Kolben vorgenommen. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht vollkommen klar sein, so wird etwas Chloroform zugesetzt. Tritt innerhalb 15 Minuten eine Entfärbung der Flüssigkeit ein, so ist noch eine abgemessene Menge Jodquecksilberlösung (etwa 10 Cubikcentimeter) zuzusetzen, damit auch noch nach 2 Stunden die Flüssigkeit stark braun gefärbt erscheint. Bei hinreichendem Jodüberschuss bleiben die Versuchsresultate die gleichen, ob die nachfolgende Titrirung nach 2 oder nach 24 Stunden vorgenommen wird. Der Kolben muss nach Zusatz der Jodlösung geschlossen bleiben. Ist die Reaction zu Ende, was 2 Stunden nach Zufügung der Jodlösung der Fall ist, so fügt man 15—20 Cubikcentimeter Jodkaliumlösung (1 : 10) und 150 Cubikcentimeter Wasser zu und lässt unter Umschwenken so viel zehntelnormale unterschwefligsaure Natriumlösung zufliessen, bis das Chloroform und die wässerige Schichte nur mehr wenig gefärbt erscheinen; man fügt dann etwas frischen Stärkekleister zu und titrirt zu Ende. Das Chloroform muss auf seine Verwendbarkeit geprüft werden, indem man 10 Cubikcentimeter desselben mit 10 Cubikcentimetern der Jodlösung versetzt und nach 2—3 Stunden die Jodmenge sowohl in dieser Lösung, als in 10 Cubikcentimetern der Jodlösung titrirt. Nur bei Uebereinstimmung beider Resultate ist das Chloroform brauchbar.

Die addirte Jodmenge wird aus der Differenz der angewandten und der durch Rücktitration ermittelten Jodmenge berechnet. Drückt man die absorbirte Jodmenge in Procenten der angewandten Fettmenge aus, so erhält man den als Jodzahl bezeichneten Werth.

Das Alter eines Fettes ist auf die Jodzahl ohne merkbaren Einfluss. Ist aber ein Fett in Folge von langer Einwirkung des Lichtes und der Luft ranzig geworden, so gibt es niedrigere Zahlen. Solche Fette charakterisiren sich auch durch einen abnormen Gehalt freier fetter Säuren.

Bestimmung der Hydroxysäuren. Acetylzahl.

f) Durch Ermittlung des Gehaltes der Fette von Hydroxysäuren. Fette Säuren, die in ihrem Säureradical Hydroxyle enthalten, wie z. B. die Ricinölsäure, tauschen den Wasserstoff des Hydroxyls gegen Säurereste aus. Darauf haben Benedikt und Ulzer eine Methode gegründet, um den Gehalt an solchen Hydroxyfettsäuren zu bestimmen. Behandelt man die aus den Fetten abgeschiedenen Säuren mit Essigsäureanhydrid, so werden die Hydroxysäuren acetylirt, d. h. es tritt an Stelle des Hydroxylwasserstoffes unter Abscheidung von Wasser Essigsäure ein, wogegen die Säuren, welche keine Hydroxylgruppe enthalten, unverändert bleiben. Ermittelt man die Kalimengen, welche einerseits zur Neutralisation der freien Säuren

überhaupt, anderseits zur Verseifung der acetylirten Säuren erforderlich sind (Säurezahl und Verseifungszahl), so werden bei Gegenwart der acetylirten Hydroxysäuren Differenzen zwischen diesen beiden Werthen gefunden, deren Grösse dem Gehalte an Oxysäuren entspricht. Enthält eine Fettsäure Hydroxyle, so wächst die zu ihrer Verseifung erforderliche Kalimenge mit der Anzahl ihrer Hydroxyle und ist so vielmal grösser, als die nur zur Neutralisation erforderliche Kalimenge. Ist die Natur der im Fette enthaltenen Oxyfettsäure unbekannt oder sind mehrere Oxyfettsäuren in demselben enthalten, so lässt sich aus dem Ergebnisse der Untersuchung zwar kein Procentgehalt an Oxyfettsäuren berechnen, ähnlich, wie man auch nicht aus der Reichert'schen Zahl und aus der Jodzahl Hübl's denselben bestimmen kann, aber man erhält damit Anhaltspunkte zur Unterscheidung und Identificirung der Fette.

Die Ausführung dieser Bestimmung zerfällt in drei Theile: In die Abscheidung der fetten Säuren überhaupt, in die Acetylirung derselben und schliesslich in die Bestimmung der Säure und Verseifungszahl.

100 Gramme Fett werden mit 70 Grammen in 50 Cubikcentimetern Wasser gelöstem Aetzkali und 150 Cubikcentimetern starkem Weingeist bis zur Verseifung am Rückflusskühler gekocht. Der Kolbeninhalt wird in eine geräumige Schale ausgegossen, mit 1 Liter Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und so lange gekocht, bis die Fettsäuren sich über dem Wasser als ölige Schichte abscheiden und der Alkohol verflüchtigt ist. Die abgeschiedene Fettschicht wird noch zweimal mit Wasser ausgekocht, dann, von der wässerigen Schichte getrennt, in ein kleines Becherglas gegossen, aus welchem sie nach dem völligen Absetzen des Wassers im Lufttrockenkasten bei einer ihren Schmelzpunkt etwa um 20—30° übersteigenden Temperatur durch ein trockenes Filter gegossen wird.

50 Gramme der so erhaltenen Fettsäuren werden sodann mit 40 Grammen Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang in einem Kölbchen am Rückflusskühler gekocht, die Mischung wird in ein hohes Becherglas von 1 Liter Inhalt entleert, mit 500 bis 600 Cubikcentimetern heissem Wasser übergossen und gekocht; hiedurch wird das überschüssige Essigsäureanhydrid in Hydrat verwandelt. Um das Stossen der siedenden Flüssigkeit zu vermeiden, leitet man einen langsamen Strom Kohlensäure durch ein bis zum Boden des Becherglases reichendes, in eine verengte Spitze ausgezogenes Glasrohr. Nach einiger Zeit hebert man das Wasser ab und kocht noch dreimal mit gleichen Wassermengen aus. Ist alle Essigsäure aus dem Wasser entfernt, zeigt also dieses keine saure Reaction, so filtrirt man die abgeschiedenen Säuren durch ein trockenes Filter im Luftbade und wägt 4—5 Gramme derselben zur Bestimmung der Säurezahl, 1—1·5 Gramme zur Bestimmung der Verseifungszahl ab. Zur Bestimmung der Säurezahl wird die abgewogene Menge der fetten Säuren in fusel- und säurefreiem Weingeist gelöst und mit Halb- oder Zehntelnormalnatron titrirt. Die Verseifungszahl wird nach Köttsdorfer's Verfahren ermittelt. Als Indicator dient bei beiden Bestimmungen Phenolphtalëin. Säure- und Verseifungszahl bezeichnen die Anzahl Milligramme Kalihydrat, die zur Neutralisation, beziehungsweise zur Verseifung von 1 Gramm des Fettsäuregemisches nöthig ist. Die Differenz beider Zahlen gibt die Acetylzahl.

g) Durch die Ermittlung des mittleren Moleculargewichts der Fettsäuren. Dieses ergibt sich durch Berechnung nach der Formel $m = \frac{56}{\nu}$, worin ν die Verseifungszahl, d. h. die Anzahl Milligramme KOH angibt, die 1 Gramm des Fettes zur Verseifung erfordert, die Zahl 56 aber das Moleculargewicht des Kaliumhydroxyds ausdrückt. Berechnung des mittleren Moleculargewichts der Fettsäuren.

h) Durch die Elaidinprobe, welche namentlich bei den nicht trocknenden fetten Oelen Anhaltspunkte über Identität und Reinheit gibt. Finkener weist darauf hin, dass die Art und Weise, wie diese Probe ausgeführt wird, durchaus nicht gleichgiltig ist. Fügt man zu 10 Cubikcentimetern reinen Olivenöls in einem verschliessbaren Reagensglase 1 Cubikcentimeter Salpetersäure von 1·4 specifischem Elaidinprobe.

Gewicht und 0·4 Gramm metallisches Kupfer, so beginnt die Einwirkung der Säure auf das Kupfer sofort unter merklicher Temperaturerhöhung und ist nach einer halben Minute beendet. Schüttelt man den Inhalt des Reagensglases durcheinander, so werden die rothen Dämpfe absorbirt und das auf 10—12° abgekühlte Oel erstarrt innerhalb 30 Minuten zu einer vollständig festen Masse. Ersetzt man die Salpetersäure durch Schwefelsäure von 1·53 specifischem Gewicht und das Kupfer durch eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kalium und verfährt wie angegeben, so tritt eine Erstarrung auch nach 24 Stunden nicht ein. Behandelt man in gleicher Weise das Oel mit Salpetersäure von 1·20 specifischem Gewicht und salpetrigsaurem Kalium, so fängt das Oel an, nach 12 Stunden fest zu werden, dagegen tritt die Erstarrung nach 3 Stunden ein, wenn die Salpetersäure das specifische Gewicht 1·40 hat. Diese Säure für sich, ohne einen Zusatz, bewirkt keine Erstarrung. Ein Gemisch aus rauchender Salpetersäure mit dem gleichen Volum Wasser bringt das Oel in 4 Stunden zur Erstarrung. Beim Einleiten von salpetriger Säure in Oel erfolgt erst nach mehreren Stunden dessen Erstarren. Bei Anwendung von Quecksilber statt Kupfer hält die Einwirkung der Säure länger an, aber die Erstarrung geht nicht so schnell vor sich. Verdoppelt man die Menge des Kupfers und der Salpetersäure, so erstarrt das Oel später. Für Gemische zweier Oele gibt die Elaidinprobe keine sicheren Anhaltspunkte, weil sie durchaus abweichende Resultate geben.

Berechnung des Glyceringehalts.

i) Die Bestimmung des Glyceringehaltes in Fetten lässt sich durch Rechnung indirect anstellen. Wird von der Verseifungszahl die Säurezahl abgezogen, V — S, so erfährt man die Menge Kaliumhydroxyd, welche zur Zerlegung der in 1 Gramm Fett vorhandenen Glyceride erforderlich ist. Zur Abspaltung von 1 Molecül Glycerin aus 1 Molecül Triglycerid sind 3 Molecüle KOH nothwendig. Sonach verhalten sich 3 Molecüle KOH (= 168 Gewichtstheile) zu 1 Molecül Glycerin, $C_3H_8O_3$, (= 92 Gewichtstheile) wie D (Verseifungszahl minus Säurezahl) zu X (Glyceringehalt in 1 Gramm Fett).

Fette Oele des Pflanzenreiches.

Oleum amygdalarum. Mandelöl.

Aus den Mandeln lassen sich durch Auspressen bei 50 Procente (die bitteren Mandeln liefern etwas weniger) eines blassgelben, dünnflüssigen, geruchlosen Oeles gewinnen, das fast ganz aus Trioleïn besteht. Das Oel der Aprikosen- und Pfirsichkerne weicht wenig von dem aus den Mandeln gewonnenen Oele ab.

Das Mandelöl hat das specifische Gewicht 0·915—0·920, ist in Alkohol wenig, in Aether, Chloroform und in anderen Fetten, auch in ätherischen Oelen leicht löslich und besteht nebst geringen Mengen von Glyceriden der festen Fettsäuren fast ganz aus Trioleïn. Bei der Elaïdinprobe liefert es eine weisse, starre Masse (vergl. Bd. III, pag. 143). Die Verseifungszahl des Mandelöls schwankt zwischen 194·7—196·1, die Jodzahl zwischen 98—99; die freie Säure ist 3·4, Acetylzahl 5·8.

Gleiche Volumen frischen Mandelöls und Salpetersäure von 1·4 specifischem Gewichte geben beim Schütteln ein weisses oder gelblich weisses Liniment, altes Mandelöl nimmt eine röthliche Färbung an, Aprikosen- und Pfirsichkernöl färben sich sofort roth. Sesamöl wird anfänglich schmutzig-grüngelb, allmälig roth. Mohn- und Walnusskernöl liefern schön kirschrothe Färbungen.

Oleum cacao. Butyrum cacao. Cacaofett.

Dieses ganz ungerechtfertigt als Oel bezeichnete Fett von Talgconsistenz ist bis zu 50 Procenten in den Cotyledonen der Cacaosamen enthalten und wird aus den geschälten und bei etwa 70—80° zu einer breiartigen Masse zerriebenen Samen

unter Zusatz von einem Zehntel ihres Gewichtes heissen Wassers durch Auspressen gewonnen.

Das Cacaofett bildet eine gelblich-weisse, harte Masse, die im Geruche und Geschmacke an Cacao erinnert, bei 33·5° schmilzt und bei 15° das specifische Gewicht 0·940—0·950 zeigt. Bei 15° ist es noch so spröde, dass es unter dem Hammer zerspringt. Mit 3 Theilen Aether gibt es eine klare Lösung, in 100 Theilen absolutem Alkohol und in 2 Theilen Petroleumbenzin löst es sich gleichfalls vollständig auf, aber aus der letzteren Lösung scheidet es sich beim Stehen grösstentheils wieder ab.

Das Cacaofett enthält von Glyceriden flüchtiger Fettsäuren nur äusserst geringe Mengen, besteht hauptsächlich aus Glyceriden der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure neben jenen der Laurin- und Arachinsäure, besitzt grosse Haltbarkeit. Säurezahl 1·7, Verseifungszahl 191·3, Jodzahl 34. Die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Ammoniakprobe bezweckt den Nachweis freier Fettsäuren, die als Fälschungsmittel dem Cacaofett zugesetzt sein können, und ist auf den Umstand, dass sich das Cacaofett schwerer verseifen lässt (vergl. Bd. III, pag. 144) gestützt.

Oleum crotonis. Crotonöl. Oleum Tiglii.

Die Samenkörner von Croton tiglium enthalten bis 60 Procente eines fetten, Hautentzündung und Husten erregenden Oeles, von dem durch Auspressen etwa die Hälfte gewonnen wird. Es werden aber auch die zerkleinerten Samen mit Schwefelkohlenstoff entölt, um auf diese Art die Ausbeute namhaft zu erhöhen. Das durch Auspressen gewonnene Oel wird für wirksamer angesehen; noch wirksamer soll das durch Extraction mit Alkohol, sowie der Theil des käuflichen Oeles sein, welcher demselben durch Schütteln mit dem vierfachen Volum starken Alkohols entzogen wird. Dieser Antheil soll vorzüglich die blasenziehenden Bestandtheile des Oeles enthalten, während der specifisch schwerere, in Alkohol weniger lösliche Antheil die purgirenden Substanzen enthalten soll.

Das Crotonöl ist braun, dickflüssig, von schwachem, eigenthümlichem Geruche und scharfem, schmerzhaft brennendem Geschmacke; das specifische Gewicht schwankt zwischen 0·940—0·950. Der Luft ausgesetzt, verdickt es; beim Behandeln mit salpetriger Säure oder Untersalpetersäure wird es nicht fest. Nach Alter und Gewinnungsart verlangt es verschiedene Mengen Alkohol zur Lösung (30—60 Theile). Es reagirt sauer.

Das Crotonöl enthält neben den allgemeinen, in den Fetten vorkommenden Glyceriden auch die Glyceride der flüchtigen, fetten Säuren der Methylcrotonsäure (Tiglinsäure), $CH_3CHC(CH_3)COOH$, sowie anderer flüchtiger Säuren der Oelsäurereihe. Ein Theil dieser Säuren scheint im freien Zustande im Oele vorhanden zu sein. Dieses enthält auch eine leicht zersetzbare, ölige Substanz, das Crotonol, welche man aus dem Crotonsamen durch Extrahiren mit Alkohol im freien Zustande darstellen kann. Säurezahl des Crotonöles 49·4, Verseifungszahl 207·4, Jodzahl 102, Acetylzahl 8·5. Bei der Prüfung dieses Oeles ist vorzüglich dessen Verhalten zu Alkohol neben den hautreizenden und drastischen Wirkungen in's Auge zu fassen.

Oleum lauri. Lorbeeröl.

Das Lorbeeröl wird vorzüglich aus den Cotyledonen der Früchte von Laurus nobilis, welche 30 Procente Fett enthalten, durch Auspressen gewonnen. Es bildet eine salbenartige, körnige, grüne Masse von stark aromatischem Geruche und bitterem balsamischem Geschmacke. Der Hauptbestandtheil besteht aus dem Glycerinäther der Laurostearinsäure, $C_3H_5(OC_{12}H_{23}O)_3$, der bei 45° schmilzt; nebstbei ist Trioleïn, ein ätherisches Oel, Laurincampher, $C_{22}H_{30}O_3$, Chlorophyll enthalten. Säurezahl 17·6, Verseifungszahl 206·6, Jodzahl 49·0; löst sich in 1·5 Theilen Aether. Darf beim

Schütteln mit Wasser weder für sich, noch nach Zusatz von Ammoniak einen Farbstoff abgeben und muss sich in Aether vollständig lösen, ohne ein gelbliches oder blaues Pulver (Curcuma, Indigo) auszuscheiden.

Oleum lini. Leinöl.

Die Leinsamen enthalten gegen 30 Procente Oel, das durch Auspressen gewonnen wird. Das kalt gepresste, frische Leinöl hat eine hellgelbe Farbe, einen geringeren Geruch und milderen Geschmack, als das durch warme Pressung gewonnene Oel, das dunkelbraun bis gelbbraun ist, unangenehm riecht und schmeckt. Das specifische Gewicht schwankt bei 15° zwischen 0·935—0·940; es bleibt noch bei — 20° flüssig. Durch die Elaïdinprobe wird eine Erstarrung nicht bewirkt. In dünner Schicht der Luft ausgesetzt, trocknet es unter erheblicher Vermehrung seines Gewichtes zu einer durchsichtigen, elastischen, beim Erhitzen nicht schmelzenden Masse ein, welche sich nicht mehr wie das Leinöl in Aether, Benzol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff löst, sondern nur vom warmen Eisessig aufgenommen wird und daraus nach einiger Zeit auskrystallisirt. Das Trocknen des Leinöles wird wesentlich beschleunigt, wenn man es mit Metalloxyden oder Hyperoxyden kocht und durch Absetzen klären lässt.

Seiner Zusammensetzung nach besteht das Leinöl bis neun Zehntel aus dem Glycerid der Leinölsäure, der Rest setzt sich aus den Glyceriden der Stearin-, Palmitin-, Myristin- und Oelsäure zusammen.

Das Leinöl nimmt in der Siedehitze Schwefel in reichlicher Menge — bis 25 Procente — auf und gibt eine braunrothe, nach dem Erkalten zähe, in Terpentin- und anderen ätherischen Oelen lösliche Masse, das seinerzeit arzneilich verwendete Oleum lini sulfuratum.

Die Säurezahl für Leinöl ist 0·7—6·0, die Verseifungszahl 194·3—196, die Jodzahl 156—160, die Acetylzahl 8·5, Reichert's Zahl 0·47.

Eine Fälschung mit flüssigen Paraffinölen wird bei Verseifung des Leinöles mit weingeistiger Natronlauge nachgewiesen; wird die verseifte Masse mit Bimssteinpulver gemengt, eingetrocknet und sodann mit Aether ausgezogen, so geht das Paraffin in den Aether über und wird beim Verdampfen des Aethers als Rückstand bleiben.

Oleum myristicae expressum. Oleum nucis moschatae. Muscatöl. Oleum nucistae. Muscatbutter.

Die Samenkerne der Myristica fragrans, die sogenannten Muscatnüsse, enthalten 25—30 Procente eines bei 45° sich verflüssigenden Fettes, welches durch starkes Auspressen unter Anwendung von Wärme gewonnen wird. Es kommt in rechteckigen, in Palm- oder Pisangblätter gewickelten Tafeln in den Handel.

Die Muscatbutter bildet eine orangerothe oder rothbraune, gelbweisse oder — weil der Farbstoff nicht gleichförmig vertheilt ist — marmorirte Masse von Talgconsistenz. Geruch und Geschmack der Muscatnüsse. Specifisches Gewicht 0·995. Der Hauptbestandtheil ist das Glycerid der Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, und enthält ausserdem Palmitin und Oleïn, freie Myristinsäure, 6 Procente ätherisches Oel (Macisöl) und einen braunen, in Weingeist löslichen Farbstoff. Der alkoholische Auszug des Muscatnussöles (1 : 10) färbt sich auf Zusatz von Ammoniak rothgelb, von Eisenchlorid grünbraun. Mit Schwefelsäure geschüttelt, färbt sich dieselbe schön roth. Es löst sich vollständig in 4 Theilen Aether. Säurezahl 40—75, Verseifungszahl 151 bis 175, Jodzahl 31.

Oleum olivae. Olivenöl. Oleum olivarum.

Das Fruchtfleisch der reifen Oliven enthält etwa 50 Procente Oel, das in verschiedener Qualität, nach Beschaffenheit der Oliven, der Art der Pressung und der dabei entfalteten Sorgfalt, gewonnen wird. Zum arzneilichen Gebrauch und als Speiseöl dienen die reineren Sorten.

Das frische Olivenöl ist gelblich mit einem Stich in's Grünliche, hat einen schwachen, angenehmen Geruch und einen milden, schwach kratzenden Geschmack. Die geringeren Sorten des Oeles haben je nach Art der Darstellung eine gelbe, grüne oder braune Farbe, riechen mehr oder minder unangenehm, schmecken ranzig und verdicken sich bei der Aufbewahrung. Die feineren Sorten des Olivenöles enthalten etwa 25 Procente Trioleïn und 25 Procente fester, aus Tripalmitin und Triarachin bestehender Fette. Stearin scheint im Olivenöl zu fehlen; in den geringeren Sorten sind Palmitin und Arachin reichlicher vorhanden. Die grünliche Färbung des Oeles ist durch eine sehr kleine Menge gelösten Chlorophylls bedingt. Durch Schütteln mit Eisessig lässt sich dem Oele Cholesterin entziehen.

Nach dem Gehalte an festen Fetten schwankt sowohl das specifische Gewicht, als der Erstarrungspunkt des Olivenöles. Die feinsten Sorten haben bei 17·5° das specifische Gewicht 0·915—0·916 und beginnen erst unterhalb + 6° eine flockig krystallinische Masse auszuscheiden; bei weiterer Abkühlung nimmt die Menge zu und bei 0° erscheint das ganze Oel weisskörnig, krystallinisch erstarrt. Geringere Sorten scheiden schon bei 10° und darüber Triarachin und Palmitin aus; ihr specifisches Gewicht schwankt zwischen 0·917—0·920. In Alkohol wird es sehr wenig, leicht dagegen in Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther aufgenommen. Die von der Pharmacopoe geforderte Sorte ist, wie aus vorstehenden Angaben ersichtlich, nicht die feinste, da ein specifisches Gewicht von 0·918 noch zulässig ist und die Erstarrung schon bei 10° eintreten darf. Es wird das durch warme Pressung gewonnene Oel noch zugelassen. Für das Olivenöl wurden ermittelt: freie Säure 3·1, Verseifungszahl 191—196·5, Jodzahl 81·6—84·5, Reichert'sche Zahl 0·3; bei der Acetylirung ermittelte Säurezahl 197·3, Verseifungszahl 202·0, Acetylzahl 4·7.

Bei der Prüfung des Olivenöles — die Pharmacopoe beschränkt sich auf wenige Weisungen (vergl. Bd. III, pag. 148) — das häufigen Fälschungen unterliegt, ist vor Allem auf Farbe, Geruch, Geschmack, Consistenz und specifisches Gewicht, sowie auf den Erstarrungspunkt Bedacht zu nehmen, wobei von vorneherein sich gegenwärtig zu halten ist, dass unter 15 Procente betragende Zusätze nicht sicher zu constatiren sind. Die auch von der Pharmacopoe vorgeschriebene Elaïdinprobe ist unter den von Finkener pag. 563 gegebenen Weisungen vorzunehmen. Dazu ist noch hervorzuheben, dass Baumwollsamenöl und Mohnöl nicht erstarren, das Klauenfett aber und das Erdnussöl (Arachisöl) hinsichtlich des Reactionsproductes dem guten Olivenöl am nächsten stehen, nur eine längere Erstarrungsdauer haben. Rüböl und Cruciferenöle, die ein häufiges Verfälschungsmittel sind, lassen sich durch ihren Schwefelgehalt erkennen. Löst man 1—2 Gramme des Oeles in der doppelten Menge Aether und fügt 5—10 Tropfen einer alkoholischen Silbernitratlösung (1 : 50) zu, so bleibt ungefälschtes Olivenöl unverändert, während schwefelhältiges Oel nach einiger Zeit Schwefelsilber ausscheidet, das sich jedenfalls durch dunklere Färbung zu erkennen gibt. Bei Beurtheilung dieser Reaction ist auch darauf Bedacht zu nehmen, dass mittelst Schwefelkohlenstoff dargestellte Oele schwefelhältig werden und diese Reaction gleichfalls geben können. Sesamöl wird in den aus einer verseiften Probe des Olivenöles dargestellten Fettsäuren nachgewiesen. Man schüttelt dieselben mit dem gleichen Volumen Salzsäure von 24—25 Procenten, der ein Körnchen Zucker zugesetzt ist; es tritt, wenn Sesamöl vorhanden war, allmälig eine rothe Färbung ein. Baumwollsamenöl macht sich durch eine Erhöhung der Jodzahl bemerklich; es lässt sich auch durch wässerige Natronlauge nicht vollständig verseifen und kann daher aus der dargestellten und getrockneten Seife durch Chloro-

Prüfung des Olivenöles.

form eine fettige Substanz ausgezogen werden. Werden 5 Gramme der aus verseiften Oelen abgeschiedenen fetten Säuren mit 20 Cubikcentimeter 92procentigem Alkohol und 2 Cubikcentimeter wässeriger Silbernitratlösung (3 : 100) zusammengemischt und im Wasserbade auf ein Drittel eingedampft, so findet bei Anwesenheit von Baumwollsamenöl eine Schwärzung durch ausgeschiedenes Silber statt. Olivenöle, deren Erstarrungspunkt unter 6° liegt, sind als gefälscht anzusehen. Das Rüb- und Baumwollsamenöl erstarren: ersteres bei — 6°, letzteres bei 0°. Das Sesamöl bildet bei — 5° eine salbenartige Masse. Das Mohnöl erstarrt bei — 18°.

Oleum ricini. Oleum castoris. Ricinusöl. Castoröl.

Aus dem Ricinussamen wird durch Pressung das Ricinusöl (etwa 50 Procente) gewonnen. Das aus reinem Samen kalt gepresste Oel ist nahezu farblos, geruchlos, dickflüssig, von mildem, wenig kratzendem Geschmack; das heiss gepresste Oel ist gelblich gefärbt, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und mehr oder minder kratzenden Geschmack. Das specifische Gewicht des Ricinusöles, 0·96—0·97 bei 15°, ist höher, als das irgend eines anderen Handelsöles. In der Kälte trübt sich das Ricinusöl durch krystallinische Flocken, bei — 18° erstarrt es zu einer butterartigen, weissen Masse. Dünne Schichten trocknen langsam ein. Salpetrige Säure oder Untersalpetersäure verwandeln es langsam zu Ricinelaïdin.

Das Ricinusöl besteht der Hauptmasse nach aus dem Glycerid der Ricinölsäure und der damit isomeren Ricinisolsäure, $C_{18}H_{34}O_4$, nebstdem aus kleinen Mengen Stearin und Palmitin; Oleïn scheint in demselben nicht enthalten zu sein. Durch seine Löslichkeit in Eisessig und absolutem Alkohol in jedem Verhältnisse ist es von allen anderen fetten Oelen unterschieden. Auch in 90procentigem Weingeist löst sich das Ricinusöl, und zwar bei 15° in 4—5, bei 25° in 2 Theilen.

Bei der trockenen Destillation erfährt das Ricinusöl eine complicirte Zersetzung; ein Drittel desselben destillirt, in Acroleïn, Oenanthol, Oenanthylsäure, feste Fettsäuren und Wasser zersetzt, ab und zwei Drittel bleiben als voluminöse, kautschukartige Masse zurück. Uebrigens findet diese Spaltung auch schon statt, wenn im luftverdünnten Raume die Destillation vorgenommen wird. Es zerfällt die Ricinölsäure glattweg in Oenanthol, $C_7H_{14}O$, das abdestillirt, und in Undecylensäure, $C_{11}H_{20}O_2$, die als schwammige Masse im Rückstand bleibt.

Wird Ricinusöl unter Vermeidung stärkerer Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure (4 : 1) tropfenweise gemischt und schliesslich die Temperatur auf etwa 40° erhöht, so bildet sich eine in Wasser lösliche Sulfosäure der Ricinölsäure, $C_{17}H_{32}(OSO_3H)COOH$, die in der Zeugdruckerei als Türkischrothöl angewendet wird und als Natron oder Ammoniaksalz unter dem Namen S o l v i n, P o l y s o l v e arzneilich empfohlen wurde.

Prüfung. Bei Prüfung des Ricinusöles ist vor Allem das specifische Gewicht und das Löslichkeitsvermögen in Eisessig und Weingeist zu beachten, in letzterer Beziehung jedoch darauf Bedacht zu nehmen, dass das Ricinusöl ansehnliche Zusätze anderer Oele verträgt, ohne seine Mischbarkeit mit beiden einzubüssen; beträchtlichere Mengen drücken jedoch das specifische Gewicht herab und geben mit Weingeist keine klaren Lösungen. Werden 3 Gramme Ricinusöl mit 3 Grammen Schwefelkohlenstoff und 2 Grammen reiner, concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, so soll keine schwarzbraune Färbung eintreten. Diese weist darauf hin, dass entweder das Ricinusöl mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen oder bei heisser Pressung gewonnen wurde, oder dass fremde Oele, auch Harz, demselben beigemischt sind. Charakteristisch für das Ricinusöl ist die niedere Verseifungszahl, nach Köttsdorfer 181, die hohe Acetylzahl 153·4; die bei der Acetylirung ermittelte Säurezahl ist 142·8, die Verseifungszahl dagegen 296·2. Die Jodzahl ist 84—85.

Oleum sesami. Sesamöl. Flachsdotteröl.

Das Sesamöl ist in die ungarische Pharmacopoe als Ersatzmittel für Olivenöl aufgenommen. Es wird aus dem Samen von Sesamum orientale durch Auspressen gewonnen (Ausbeute 60—70 Procente), ist blassgelb, dünnflüssig, fast geruchlos, von mildem, nussartigem Geschmack, neutraler Reaction. Specifisches Gewicht 0·91 bis 0·922 bei 15^0, erstarrt bei —5^0 zu einer gelblich-weissen Masse, besteht die Elaïdinprobe und wird zugleich roth gefärbt. 5 Tropfen Sesamöl mit einer erkalteten Mischung aus 5 Tropfen concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure geschüttelt, geben eine grüne, in Braunroth übergehende Färbung. Jodzahl 105—108, Verseifungszahl 190, Acetylzahl 11·5; dabei ermittelte Säurezahl 192·0, Verseifungszahl 203·5.

Oleum rapae. Rüböl.

Der Rapssamen enthält $^1/_3$—$^2/_5$ seines Gewichtes eines gelbbraunen oder gelben, dickflüssigeren Oeles von schwachem, wenig angenehmem Geruche und Geschmacke. Specifisches Gewicht bei 15^0 0·913—0·917, erstarrt erst bei einigen Graden unter Null. Das Rüböl enthält als Hauptbestandtheil das Glycerid der Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, die auch im Senföl enthalten ist, und der Rapinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, in geringer Menge aus dem Glycerid der Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$. Es enthält wie alle aus Cruciferensamen gewonnenen fetten Oele schwefelhältige Verbindungen. Das Rüböl hat die niedrige Verseifungszahl 177—178·7, die Jodzahl 97—105, die Acetylzahl 6·3; die dabei ermittelte Säurezahl 178·5 und die Verseifungszahl 184·8.

Oleum gossypii. Baumwollsamenöl.

Aus dem Baumwollsamen wird durch warme Pressung ein braunroth gefärbtes Oel (15—28 Procente) gewonnen, das vom Schleim- und Farbstoff durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge und heissem Wasserdampf gereinigt wird. Die besseren Sorten sind an Geruch und Geschmack dem Olivenöl sehr ähnlich; das gereinigte Oel hat das specifische Gewicht 0·923—0·926; es erstarrt gegen 0^0, enthält die Glyceride der Palmitin-, der Oel- und der Linolsäure, vielleicht auch andere ungesättigte Säuren, wie die höhere Acetylzahl 16·6 entnehmen lässt. Verseifungszahl 195, Jodzahl 103—105.

Das E r d n u s s ö l — Arachisöl — ist in der Menge von etwa 30 Procenten in dem Samen von Arachis hypogaea enthalten, gelb, von mildem Geruch und Geschmack. Specifisches Gewicht bei 15^0 0·916—0·919, erstarrt bei —3 bis 4^0, enthält Triolein, das Glycerid der Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, der Linolsäure und der Lignocerinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$. Verseifungszahl 191·3, Jodzahl 101—105, Acetylzahl 3·4; dabei ermittelte Säurezahl 193·3, Verseifungszahl 196·7.

Das C o c o s n u s s ö l — O l e u m c o c o i s — wird aus den Kernen der Cocospalme als eine bei 15^0 butterweiche, bei 23—30^0 flüssige, weisse Masse gewonnen, besitzt einen angenehmen Geruch und wird beim Aufbewahren leicht ranzig. Es enthält die Glyceride der Palmitin-, Myristin-, Laurin-, Caprin-, Capryl- und Capronsäure; Oleïn kommt in demselben nicht vor. Verseifungszahl 257—268, Jodzahl 8·9, Acetylzal 0, freie Säure 5·9.

Das P a l m f e t t — Oleum palmae — ist orangegelb, salbenartig, von mildem Geschmacke und angenehmem, veilchenartigem Geruche, schmilzt bei 27—30^0 und wird leicht ranzig. Enthält Oleïn, Palmitin, auch freie Säuren, Palmitin- und Oelsäure, Glycerin und einen rothgelben Farbstoff. Verseifungszahl 202, Jodzahl 30·4—52·4, Acetylzahl 0.

Cera japonica. Japanisches Wachs. Japantalg.

Aus den entschälten Früchtchen von Rhus vernicifera und Rhus succedanea wird durch Auskochen und Auspressen eine bläulich-grüne Masse gewonnen, die durch Umschmelzen mit schwacher Lauge von ihrer grünlich-gelben Farbe befreit, an der Sonne gebleicht, in ziegelsteinförmigen Blöcken oder planconvexen, runden Kuchen in den Handel kommt. Dieselben sind aussen gelblich, mit einem zarten, weissen Reif von Kryställchen der Palmitinsäure bedeckt, innen weiss, von schwachem, wachsartigen, doch minder angenehmen Geruch und etwas ranzigem Geschmack; schmilzt bei 52—55°, erstarrt langsam, wird aber so fest, dass es unter dem Hammer springt. Specifisches Gewicht 0·980—1·00. Der Japantalg ist grösstentheils Palmitin, dem geringe Mengen von Glyceriden anderer Säuren beigemengt sind. Er reagirt sauer, löst sich in 3 Theilen kochenden Alkohols von 95 Procenten. Das Japanwachs verseift sich in der Wärme des Wasserbades rasch und vollständig mit Aetzlauge; aber auch mit gesättigter Soda- oder Boraxlösung erfolgt während einiger Stunden die Bildung von gallert- oder emulsionsartigen Mischungen. Mit dem zwanzigfachen Volum concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, bildet sich eine dunkelrothe, selbst nach dem Erkalten flüssig bleibende Mischung. Freie Säure 20, Verseifungszahl 222, Jodzahl 4·2.

Thierische Fette.

Axungia porci. Adeps suillus. Schweineschmalz.

Siehe pag. 159.

Butyrum. Butter.

Die reine, völlig entwässerte Kuhbutter besteht zu neun Zehntel aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure und zu einem Zehntel aus den Glyceriden der flüchtigen fetten Säuren, der an der Grenze dieser stehenden Laurinsäure und der Myristin- und Arachinsäure. Die Handelsbutter enthält jedoch nebst den Butterfetten wechselnde Mengen Wasser (8—12 Procent), Caseïn (0·3—0·5 Procent), Milchzucker (0·3—0·5) und Salze (0·3—6·0 Procent). Diese Mengen wechseln bei den verschiedenen Handelssorten, der Tafel- oder Fassbutter, aber auch, je nachdem die Butter gesalzen oder ungesalzen ist. Unter allen Fetten des Thier- und des Pflanzenreiches enthält das Butterfett die beträchtlichsten Mengen von Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren. Die Reichert'sche Zahl beträgt 14, steigt jedoch bis 17 und sinkt auf 11. Kein anderes Fett erreicht diese hohen Ziffern; das nächstkommende Cocosfett weist die Reichert'sche Zahl mit 3·7 aus, bei den übrigen erreicht diese Zahl nicht die Einheit, bei den meisten kaum die Ziffer 0·5. Die Verseifungszahl wird nur vom Cocosöl übertroffen. Der Schmelzpunkt der Butter liegt bei 31—35°, das specifische Gewicht beträgt bei 15° 0·927, bei 37° 8′ 0·911—0·913 und bei 100° 0·866—0·868. Wie bei den meisten thierischen Fetten, treten indess Schwankungen namentlich des Schmelzpunktes auf, die von der Jahreszeit, der Beschaffenheit des Futters, wohl auch von der Gewinnung beeinflusst sind.

Wird die Handelsbutter in einer, am zweckmässigsten conischen, Röhre im Wasserbade geschmolzen, so trennt sich das Butterfett von den im Durchschnitte 15 Procente betragenden, aus Wasser etc. bestehenden Bestandtheilen. Wären derselben fremde, in Wasser unlösliche Körper — Käsestoff, Stärke- oder Kartoffelbrei, Kreide etc. — beigemengt, so scheiden sich dieselben aus.

Das geschmolzene, von der wässerigen Schichte abfiltrirte Fett stellt ein völlig klares, gelbes Oel dar, das sich wenig in absolutem Alkohol — 3·5 Theile in 100 Theilen Alkohol — löst. Die Reaction der frischen Butter wird gewöhnlich als neutral bezeichnet und das Ranzigwerden derselben dem Freiwerden der flüchtigen, fetten

Säuren zugeschrieben. Bondzyński und Rufi haben in jeder frischen Butter freie, unlösliche Säuren, insbesondere Oelsäure, gefunden, deren Menge beim Stehen der Butter bei Zimmertemperatur rasch zunimmt, und schreiben das Ranzigwerden hauptsächlich der Entstehung der freien, unlöslichen Säuren und nicht der flüchtigen zu. Diese erscheinen erst in einem ziemlich vorgeschrittenen Stadium der Zersetzung. Bondzyński und Rufi erinnern auch auf die von Gottlieb vor 40 Jahren gemachte Beobachtung, dass reine Oelsäure den Lackmusfarbstoff nicht röthet. C. Virchow's Wahrnehmung, dass stark ranzige Butter fast regelmässig einen auffallend niedrigen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren zeigte, dürfte damit eine ungezwungenere Erklärung finden.

Bei Prüfung der Butter ist einestheils auf ihre normale Zusammensetzung, auf den Nachweis eines ungehörigen Wassergehaltes etc., dann auf den Zusatz von groben Zusätzen nicht fetter, sondern nur das Gewicht vermehrender Stoffe, anderseits auf Fälschungen mit fremden Fetten Rücksicht zu nehmen. Untersuchung der Butter.

Die Kriterien guter Butter sind: Die blassgelbe Farbe, der milde, durchaus nicht ranzige Geschmack und Geruch, das leichte Zergehen auf der Zunge, die vollkommen gleichmässige glatte Schnittfläche, auf welcher keine Striemen, weisse Punkte oder Flecke und keine grösseren Wassertropfen erscheinen dürfen, die Scheidung in zwei Schichten beim Schmelzen einer grösseren Menge in einer Proberöhre nach dem Eintauchen in heisses Wasser, wobei eine klare, ölige, über einer nur schwach serumartig getrübten wässerigen Schichte, aus der sich kein Niederschlag absetzen darf, entstehen soll.

Die Dichte der Fette bei 100° lässt sich nicht, wie man angenommen hatte, bei der Butteruntersuchung zuverlässig verwerthen. Das specifische Gewicht der Butter bei 100° beträgt mindestens 0·865, das des Arachisöls 0·863, das des Sesamöls 0·8675 und des Mohnöls 0·871. Das specifische Gewicht der Kunstbutter, wie sie nun im Handel vorkommt, ist allerdings niederer, als das der echten Naturbutter. Eine schwierige Aufgabe für den Fälscher ist es nicht, dasselbe höher zu bringen. Skalweit gibt an, das specifische Gewicht der Naturbutter betrage bei 35° 0·9121, bei 100° 0·8672, das der Kunstbutter dagegen 0·901 und 0·9598, des Margarins 0·9017 und 0·8601, das des Schmalzes 0·9019 und 0·8605.

Verwerthbarere Resultate lassen sich durch Berücksichtigung der chemischen Verhältnisse des Butterfettes bei Entdeckung von Fälschungen erzielen. Die häufigsten der Fälschungen sind die mit thierischen und pflanzlichen Fetten, mit Oleomargarin, Talg, Schweinefett, Palmöl etc. Wie bereits hervorgehoben, unterscheidet sich die Butter von allen anderen Fetten dadurch, dass sie die Glyceride von Säuren enthält, die in heissem Wasser löslich sind und deren Fettsäuren sich nach der Verseifung und Zersetzung der Seife durch Säuren abdestilliren lassen. Weiters bewegt sich die Menge der in Wasser unlöslichen Fettsäuren der Butter innerhalb enger Grenzen, beträgt im Mittel 87·5 Procente, selten mehr als 88, wogegen die verschiedenen thierischen und pflanzlichen Fette rund 95·5 Procente enthalten.

Die Köttsdorfer'sche Verseifungszahl des reinen Butterfettes beträgt im Mittel 227, sie schwankt zwischen 221·5 und 232·4; bei den zur Verfälschung verwendeten Fetten beträgt sie weniger, für Oleomargarin und Schweinefett ist sie 195·8, für Rindertalg 196·5, für Hammeltalg 197, für Olivenöl 191·8, für Rüböl 178·7. Gröbere Fälschungen, die über 10 Procent hinausgehen, werden sich also mit voller Sicherheit nachweisen lassen, wenn die Untersuchung des Butterfettes auf alle pag. 559 flg. erörterten Bestimmungen ausgedehnt wird.

Zur Prüfung der Butter auf fremde Farbstoffe, Orlean, Curcumae, Mohrrüben, Safran, schüttelt man etwa 5—10 Gramme des Butterfettes mit Weingeist von 70 Procenten bei mässiger Wärme; die Farbstoffe gehen in Lösung, während reines Butterfett den Alkohol nicht färbt. In dem eingedampften Auszuge wird Orleans durch die Blaufärbung nachgewiesen, welche auf Zusatz concentrirter Schwefelsäure eintritt; Curcumae erzeugt mit Alkalien eine Bräunung, die Safransurrogatfarbstoffe (Dinitrokresol) scheiden auf Zusatz von Salzsäure krystallinisches Dinitrokresol ab.

Der Mohrrübensaft lässt sich in der alkoholischen Lösung nicht nachweisen; löst man aber die Butter in Schwefelkohlenstoff, fügt Alkohol hinzu, schüttelt kräftig, so bleibt der Alkohol farblos; nach Zusatz von einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung geht unter Entfärbung des Schwefelkohlenstoffes der Farbstoff allmälig in die Alkoholschichte über.

Oleum jecoris Aselli. Leberthran.

Ueber die Gewinnungsweise des Leberthrans, die verschiedenen Sorten desselben, sowie über die sonstigen, in pharmacognostischer Beziehung wichtigen Merkmale wird auf den betreffenden Artikel des II. Bandes verwiesen. Betreffs seines physikalischen und chemischen Verhaltens wird Folgendes bemerkt:

Der zu arzneilichen Zwecken verwendete Leberthran ist eine klare, mehr oder weniger gelbe, ölige Flüssigkeit, von schwachem Fischgeruche und Geschmacke und saurer Reaction; neutralisirt man ihn mit weingeistigem Ammoniak, so lassen sich im abgedunsteten Weingeist nicht flüchtige, fette Säuren nachweisen. Sein specifisches Gewicht ist bei 15° 0·924—0·926. Die vorwiegendsten Bestandtheile sind Oleïn (circa 70 Procente), Palmitin (etwa 25 Procente), sehr wenig Stearin neben Glyceriden der flüchtigen fetten Säuren (?). Spuren von Gallensäuren und Gallenfarbstoffen sind entgegen der landläufigen Meinung nicht vorhanden, wohl aber Cholesterin (0·3 Procente) und geringe Mengen eigenthümlicher, durch Schwefelsäure sich blau färbender Farbstoffe — Lipochrome — die auch im Dotterfett und in der Butter, im Palmkernfett nachgewiesen wurden. Spuren von Jod, noch geringere von Brom, Chlor, Phosphor und Schwefel in Gestalt organischer Verbindungen, ferner Ammoniakbasen, Morhuin, $C_{19}H_{27}N_3$, Morhuinsäure, $C_9H_{13}NO_3$, sind als Bestandtheile des Leberthrans hervorzuheben; fragliche Körper sind das Gaduin und die Gaduinsäure. Der Leberthran wird, bei der Temperatur von 0° ausgesetzt, selbst nach mehrstündigem Stehen in der Regel nicht starr, indess wurde auch eine unzweifelhafte Sorte von Leberthran beim Einsetzen in schmelzendem Schnee zum Erstarren gebracht. Bei den meisten Sorten liegt der Erstarrungspunkt unter 0°. Bei stundenlanger Einwirkung einer Temperatur von —4° wird Erstarrung bei Leberthranen beobachtet, die, kurze Zeit einer Temperatur von —15° ausgesetzt, flüssig bleiben. Bei der Fabrication der Leberthrane werden wahrscheinlich die schwerer schmelzbaren Antheile durch Abkühlen ausgeschieden, bevor sie in den Handel gelangen. Wenn auch die Verwerthung von Bestimmungen des Erstarrungspunktes zur Erkennung beigemengter Pflanzenöle durch die Inconstanz desselben beschränkt ist, so gestattet doch der Umstand, dass die am leichtesten erstarrenden Leberthrane bei 0° meist nur stark dickflüssig, trübe werden, einen Anhaltspunkt, um beigemischtes Palmöl, Palmkernöl und Cocosnussöl, wenn die Beimengung 20 Procente beträgt, im Leberthran zu erkennen, indem solche Mischungen beim Einsetzen in schmelzenden Schnee innerhalb einer Stunde fest erstarren. Uebrigens sind Mischungen mit 20 Procenten Palmöl und Palmkernöl mit Leberthran auch bei Zimmertemperatur mehr weniger trübe, während genuiner Leberthran bei dieser Temperatur nie trübe vorkommt. Rüb- und Baumwollsamenöl dagegen lassen sich auf diesem Wege nicht erkennen.

Die gewöhnliche Angabe, der Leberthran enthalte eine beträchtliche Menge der Glyceride niederer Fettsäuren, insbesondere der Valeriansäure, kann nach Salkowski's Untersuchungen nach dem Reichert'schen Verfahren für die jetzt im Handel vorkommenden Leberthrane nicht mehr gelten. 3 Gramme Fett erforderten für drei verschiedene Leberthrane 0·10, 0·13 und 0·20 Cubikcentimeter Zehntelnormal-Natronlauge, wogegen Rüb- und Baumwollsamenöl 0·48, Palmöl 0·32 Cubikcentimeter erforderten. Die Erkennung einer Verfälschung mit diesen Oelen wäre also nach diesem Verfahren nicht zum Ziele führend, wohl aber bei Cocosnussöl, das, zu 20 Procenten gemeinem Leberthrane beigemischt, 2·8 Cubikcentimeter Zehntelnormal-Natronlauge für 5 Gramme erfordert und auch Palmkernfett, das 1·6 Cubikcentimeter beansprucht. Die Verseifungszahl des Leberthrans ist 213 (nach Valenta).

Der Gehalt des Leberthrans an freien Fettsäuren wird seit langer Zeit als eine charakteristische Eigenschaft desselben gegenüber den anderen thierischen Fetten angesehen, welche einen erheblicheren Gehalt an diesen nur dann aufweisen, wenn sie ranzig geworden sind. Die Thierfette des Handels enthalten nicht selten einige Zehntel bis ein halbes Procent Oelsäure. Niedere, in Wasser lösliche Fettsäuren sollen im Leberthran überhaupt nicht vorkommen, da ihr Gehalt nur ein Zeichen ist, dass der Thran aus gefaulten Lebern gewonnen wurde. Freie fette Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalte finden sich im Leberthrane in unbedeutenden Quantitäten. Bei der Titrirung ergibt sich, als Oelsäure berechnet, der Procentgehalt zwischen 0·24 bis 0·69. Die gegenwärtig im Handel vorkommenden Sorten des Dorschleberthranes weisen sonach keinen grösseren oder kaum einen grösseren Gehalt an Fettsäuren auf, wie die Thierfette überhaupt, welche zu Nahrungszwecken verwendet werden. Nur geringere Sorten zeigen stärker saure Reaction.

Als charakteristische Reaction für Leberthran wird das Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure angegeben. Mischt man 1 — 2 Cubikcentimeter Leberthran mit 1 — 2 Tropfen reiner Schwefelsäure, so tritt eine schön violettrothe Färbung auf, die alsbald in schmutziges Rothbraun übergeht. Löst man einige Tropfen Leberthran in Chloroform und fügt dann 1 Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu, so färbt sich beim Schütteln das Gemisch zuerst violettblau, dann purpurroth, braunroth, schliesslich tiefbraun. Diese Reaction tritt auch ein, wenn ansehnliche Antheile eines fremden Fettes dem Leberthran beigemengt sind. An derselben sind nicht Gallenbestandtheile betheiligt, sondern Cholesterin und Lipochrom. Werden 2 Cubikcentimeter Leberthran mit 1 — 2 Tropfen rauchender Salpetersäure gemischt, so tritt eine r o t h e, bald blasser werdende Färbung hervor. Seefischthran bewirkt mit Salpetersäure eine blaue, beim Umrühren braune, Robbenthran erst nach einiger Zeit eine braune Färbung.

Bei Prüfung des Leberthrans ist vor Allem der Geruch und Geschmack entscheidend. Der widerliche Geruch der niedereren Thransorten tritt besonders nach der Verseifung einer Probe hervor, wenn die Seife mit Mineralsäuren zersetzt wird. Stark saurer Thran ist zu verwerfen. Tritt bei Abkühlung auf 0^0 innerhalb der ersten Stunde eine Erstarrung des fetten Oeles ein, so ist auf Fälschung mit Pflanzenölen zu schliessen. Die Elaïdinprobe, welche bei Leberthran nicht eintritt, kann, wenn sie positiv ausfällt, gleichfalls als Nachweis von Fälschung mit fetten Oelen dienen.

Lanolinum. Wollfett.

Zu den Band III, pag. 125, über das Lanolin gemachten Angaben ist nur Weniges hinzuzufügen.

Das Rohlanolin wird behufs Ueberführung der demselben noch anhängenden Seife mit Chlorcalciumlösung behandelt, die von der Kalkseife und dem Wasser befreite Mischung mit heissem Aceton extrahirt, das nur die Cholesterinäther löst und dieselben nach dem Abdestilliren als fettartige Masse hinterlässt, die mit 25—30 Procenten Wassers in das für arzneiliche Zwecke bestimmte Lanolin verwandelt wird. Das Lanolin ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, dagegen löst es sich in Aceton, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform leicht auf.

Das Lanolin ist aus den Aethern des Cholesterins und Isocholesterins, $C_{26}H_{43}OH$, mit verschiedenen nicht näher bekannten Fettsäuren, $C_{26}H_{43}O.R'$, (wo R' einwerthige Säureradicale andeutet), zusammengesetzt. Es gibt die Reactionen des Cholesterins. Schüttelt man die Chloroformlösung des Lanolins mit concentrirter Schwefelsäure, so trennt sich das Gemisch in zwei roth gefärbte Schichten; die untere, blutrothe, zeigt grüne Fluorescenz, die obere wird carminroth, zuletzt braun und grünlich.

Die bei Prüfung des Lanolins von der Pharmacopoe vorgeschriebene Titrirung mit der acidimetrischen Lösung wird zweckmässiger durch Auflösen von 2 Grammen Lanolin in etwa 20 — 30 Cubikcentimeter säurefreiem Aether mit alkoholischer zehntelnormaler Kalilösung vorgenommen, weil die vorgeschriebene Benzollösung mit der

wässerigen acidimetrischen Lösung für die Reaction nur ungünstige Angriffspunkte bietet. Dabei wären statt 0·2 Cubikcentimeter 0·5 Cubikcentimeter als Maximalverbrauch zu concediren.

Cetaceum. Wallrath. Sperma ceti.

Der Wallrath bildet eine weisse, perlmutterglänzende, grossblätterig krystallinische, geruchlose, neutrale Masse, die sich, mit Alkohol benetzt, pulvern lässt. Die Handelswaare schmilzt bei 48—54°, durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 54·5°, specifisches Gewicht 0·946, bei 360° lässt er sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. In Wasser ist er unlöslich, in kochendem Alkohol löst er sich (1 : 10), aus der heissen Lösung scheidet sich beim Erkalten fast Alles aus, so dass durch Wasserzusatz nur mehr eine Trübung bewirkt wird. In Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist er leicht löslich.

Der Hauptbestandtheil des Wallrathes ist der bei 53·5° schmelzende palmitinsaure Cetyläther, $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$, dem geringe Mengen der zusammengesetzten Aether der Laurin-, Myristin- und Stearinsäure mit den diesen Säuren entsprechenden Alkoholen, dem Lethal, $C_{12}H_{25}OH$, dem Methal, $C_{14}H_{29}OH$, und Stethal, $C_{18}H_{37}OH$, beigemischt sind. Glycerin wird bei der Verseifung des Wallrathes nicht erhalten. Mit wässerigen Alkalien wird überhaupt der Wallrath nur langsam und unvollkommen, mit alkoholischen alkalischen Lösungen in der Wärme aber leicht zerlegt. Wird nach beendeter Verseifung die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so scheiden sich die genannten Alkohole ab, während die Säuren, an Alkali gebunden, in Lösung bleiben.

Die gute Beschaffenheit des Wallrathes ergibt sich aus den vorangeführten Eigenschaften. Derselbe darf nicht gefärbt und ranzig sein, auf Lackmus nicht reagiren, und muss ein grossblätteriges Gefüge haben. Aus der heissen alkoholischen Lösung (1 : 10) darf nach vollständigem Erkalten durch starkes Verdünnen mit Wasser nur eine Trübung, keine reichliche Fällung von ausgeschiedenen Fettsäuren eintreten, auch soll die Flüssigkeit keine Lackmus röthende Wirkung äussern.

Cera alba; Cera citrina sive flava. Weisses und gelbes Wachs.

Das naturelle Bienenwachs verschiedenster Provenienz zeigt in Betreff der ihm eigenthümlichen Farbe und des angenehm honigartigen Geruches, sowie seines sonstigen Verhaltens wenig Verschiedenheit. Es stellt eine gelbe, in dünnen Schichten durchscheinende, in der Wärme der Hand erweichende, sich aber nicht schlüpferig fettig anfühlende, auf dem Bruche körnige Masse dar, die bei 15° zwischen 63·5° und 64·5° schmilzt und deren specifisches Gewicht zwischen 0·962—0·969 schwankt, gewöhnlich ist es bei 15° 0·963—0·966. In Wasser und kaltem Weingeist ist es unlöslich, in kochendem Alkohol geht ein Theil in Lösung, der andere bleibt ungelöst. Den löslichen Theil hat man als Cerin, den nicht löslichen als Myricin unterschieden. Das Cerin ist im Wesentlichen eine freie fette Säure, Cerotinsäure, $C_{27}H_{53}COOH$, der kleine Mengen einer zweiten Säure, $C_{29}H_{39}COOH$, der Melissinsäure, sowie eine im Weingeist leichter lösliche, klebrige, aromatisch riechende Substanz, Cerolein und andere kohlenstoffreichere Fettsäuren, deren Schmelzpunkte unter dem der Cerotinsäure (77·5°) liegen, beigemengt sind.

Wird das Wachs mit 300 Theilen Alkohol von 90 Procenten einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, so löst es sich unter Hinterlassung von ihm fremden Verunreinigungen, die 0·6—1·5 Procente betragen, vollständig auf.

Das im siedenden Alkohol schwerer lösliche Myricin besteht hauptsächlich aus palmitinsaurem Melissyläther, $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$, dem kleine Quantitäten zusammengesetzter Aether, die mit der Palmitin-, Stearin- (?) und einer der Oelsäurereihe angehörenden, bei 44° schmelzenden Säure und dem Melissylalkohol, Cerylalkohol, $C_{27}H_{55}OH$, und vielleicht auch dem Cetylalkohol gebildet werden, beigemengt sind. Ist durch viel-

maliges Auskochen mit starkem Weingeist das Cerin entfernt und das Myricin mit alkoholischer Kalilauge verseift worden, so bleiben noch 5—6 Procente des Wachses unangegriffen. Dieser nicht verseifbare Antheil lässt sich der Seife durch Benzin entziehen. Er besteht aus Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe, deren Schmelzpunkt höher als der des Wachses liegt.

Das Wachs löst sich bei 15° in 33 Theilen Chloroform, bei Erniedrigung der Temperatur dieser Lösung auf 10° fällt es grösstentheils wieder heraus. Die Fette sind in Chloroform viel reichlicher löslich. 2 Theile Benzin lösen beim Erwärmen 1 Theil Wachs, beim Erkalten scheidet es sich zum Theil wieder ab. Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff lösen gleichfalls, besonders in der Wärme, das Wachs vollständig auf. Von Aether wird es nur zum Theil gelöst. Bei der trockenen Destillation des Wachses geht anfangs essigsäurehältiges Wasser über, dann folgt eine beim Erkalten butterartige Masse, die Palmitinsäure enthält, und vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen, $C_{30}H_{60}$, besteht, durch die später auftretenden Producte dünnflüssiger wird und als Oleum cerae arzneiliche Verwendung fand. Glycerin Acrolein, Sebacinsäure finden sich weder in den Verseifungs- noch in den Destillationsproducten, ebensowenig Glieder der flüchtigen Fettsäuren.

Das weisse Wachs unterscheidet sich von dem gelben Wachse zunächst dadurch, dass der Farbstoff des letzteren und dessen Arom durch den Bleichprocess zerstört wurde und dass dabei auch das Cerolëin eine Umwandlung erlitten hat. Der Schmelzpunkt des weissen Wachses ist etwas höher, 64—65°, ebenso das specifische Gewicht, das im Mittel 0·969 bei 15° beträgt. Chlor zersetzt das Wachs, eignet sich also nicht zum Bleichen desselben.

Das Wachs unterliegt vielfachen Fälschungen. Das gelbe Wachs verträgt Zusätze, welche beim weissen Wachs nicht gemacht werden können. Die gewöhnlichen Fälschungsmittel sind Stärke, Harze, talgartige Fette, Pflanzenwachs, Paraffin, Ceresin, Farbstoffe. Die in der Pharmacopoe enthaltenen Prüfungsvorschriften (vergl. Bd. III, pag. 147, 148) nehmen auf dieselben Bedacht. Zur Kennzeichnung der Reinheit des Bienenwachses eignen sich insbesondere die auch bei Prüfung der Fette in Anwendung gebrachten Methoden.

Untersuchung des Wachses.

Hübl erhitzt 3—4 Gramme Wachs mit etwa 20 Cubikcentimetern säurefreiem. 95procentigem Alkohol und titrirt die erhaltene Lösung heiss mit Halbnormal-Kalilauge bis zur Neutralisation unter Benützung von Phenolphtalëin als Indicator. Hierauf werden weitere 20 Cubikcentimeter der titrirten Kalilauge zugesetzt und die Verseifung des Myricins durch $^3/_4$stündiges Erwärmen unter Ersatz des verdampfenden Alkohols bis zum schwachen Sieden im Wasserbade bewirkt und mit halbnormaler Salzsäure zurücktitrirt. Die bei der ersten Titrirung verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge geben, auf 1 Gramm Wachs berechnet, die zur Neutralisirung des Cerins erforderlichen Milligramme KOH, d. h. die Säurezahl, die zur Verseifung des Myricins in 1 Gramme Wachs erforderlichen Milligramme KOH geben die Aetherzahl, beide zusammen die Verseifungszahl (welche auch durch einen directen Versuch zu ermitteln ist). Nach den Ergebnissen der Versuche sind zur Sättigung der in 1 Gramme Wachs enthaltenen freien Säure (Cerotinsäure) 19—21 Milligramme, zur Zersetzung des Aethers (Myricins) 73—76 Milligramme KOH erforderlich. Das Verhältniss der Säure zur Aetherzahl schwankt zwischen 1 : 36 und 1 : 38. Zur vollständigen Verseifung des Wachses im Ganzen werden 92—97 Milligramme KOH verbraucht.

Den Surrogaten des Bienenwachses, welche letzterem zugesetzt werden, entsprechen, und zwar:

dem Japanwachs die Säurezahl 20 (15—24), die Aetherzahl 200, die Verseifungszahl 220, Verhältniss 1 : 10;

dem Cornaubawachs die Säurezahl 4, die Aetherzahl 75, die Verseifungszahl 79, Verhältniss 1 : 19;

dem Talg die Säurezahl 4 (2—7), die Aetherzahl 176, die Verseifungszahl 180, Verhältniss 1 : 24;
der Stearinsäure die Säurezahl 195, die Aetherzahl 0, die Verseifungszahl 195, Verhältniss 195 : 0;
dem ausgekochten Fichtenharz die Säurezahl 110, die Aetherzahl 1·6, die Verseifungszahl 112, Verhältniss 1 : 0·015;
dem Paraffin und Ceresin die Säurezahl 0, die Aetherzahl 0, die Verseifungszahl 0, Verhältniss 0;
dem gelben Wachs entspricht die Säurezahl 20, die Aetherzahl 75, die Verseifungszahl 95, Verhältniss 1 : 3·75;
dem weissen, chemisch gebleichten die Säurezahl 22—24, die Aetherzahl 74·5—76·5, die Verseifungszahl 96·5, Verhältniss 1 : 3·38;
dem weissen, naturgebleichten die Säurezahl 20, die Aetherzahl 75, die Verseifungszahl 0, Verhältniss 1 : 3·75.

Erhält man also bei Untersuchung des Wachses die demselben zukommende Säure-, Aether- und Verseifungszahl mit ganz geringen Abweichungen und erweist sich auch das specifische Gewicht und der Schmelzpunkt richtig, so ist die Probe als unverfälscht anzusehen. Zeigt die Säure- und Aetherzahl das Verhältniss 1:3·6 bis 1 : 3·8, sinken aber dieselben unter 20 : 75, so ist die Anwesenheit von indifferenten Zusätzen, Paraffin, Ceresin, mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen. Ist die Verhältnisszahl grösser als 1 : 3·8, so weist dieses Verhältniss auf das Vorhandensein von Japanwachs, Carnaubawachs oder Talg, und zwar, wenn die Säurezahl sehr nieder, die Aetherzahl hoch ist, auf Talg, wenn die Säurezahl hoch ist, auf Japanwachs, und wenn Säure- und Aetherzahl nieder sind, auf Carnaubawachs. Ist die Säurezahl hoch, die Aetherzahl nieder und somit auch die Verhältnisszahl kleiner als 3·2, so ist ein Zusatz von Stearinsäure oder Harz zu vermuthen.

Neben diesen allgemeine Aufschlüsse über die Echtheit des Wachses gebenden Untersuchungen sind zum Nachweise von einzelnen Zusätzen noch die besonderen Proben vorzunehmen. Es ist räthlich, bei diesen Einzelproben stets auch Controlversuche mit anerkannt echtem Wachs anzustellen, um für die Beurtheilung der Resultate sichere Anhaltspunkte zu gewinnen.

Wird Wachs in 10—12 Theilen Chloroform oder Terpentinöl in gelinder Wärme gelöst, so soll die Lösung klar oder nur wenig getrübt erscheinen und weder Wassertröpfchen, noch sonstige mechanische Verunreinigungen ausscheiden. In siedendem Alkohol soll sich das Wachs mit schwach blassgelber Färbung lösen; die erkaltete, abfiltrirte Lösung darf auf Zusatz von Borax oder kohlensaurem Alkali nicht verändert werden oder eine intensivere Färbung zeigen. (Curcuma, Gummi gutti, Orlean, Alkanafarbstoff.)

Die von der Pharmacopoe angeordnete Schwimmprobe hat nur den Zweck. Fälschungen mit Paraffin, Ceresin, Talg nachzuweisen. Gelbes Wachs, mit 20 Procenten gelben Ceresin (specifisches Gewicht 0·922) gemischt, hat das specifische Gewicht 0·9575, mit 40 Procenten versetzt, das specifische Gewicht 0·950, weisses Wachs dagegen, mit weissem Ceresin (specifisches Gewicht 0·918) gemischt, hat bei einem Zusatz von 20 Procenten das specifische Gewicht 0·962, bei 40 Procenten dagegen das specifische Gewicht 0·951. Reines weisses Wachs hat ein specifisches Gewicht, das selten unter 0·967 sinkt, aber bis 0·973, ja selbst bis 0·980 sich erhebt. Es wäre daher angemessener, die Schwimmprobe nicht mit einem Alkohol vorzunehmen, dessen specifisches Gewicht von vorneherein bestimmt ist, sondern einen Alkohol herzustellen, in dem das zu prüfende Wachs eben schwebt und dann dessen specifisches Gewicht entweder mit dem Aräometer oder mit dem Piknometer oder mit der Westphal'schen Wage zu ermitteln. Zu dem Ende mischt man 1 Theil Alkohol von 90 bis 91 Procenten mit 3 Theilen Wasser, kühlt das Gemisch auf 15° ab und, nachdem aus demselben alle Luftblasen entfernt sind, bringt man eine dünne Wachsscheibe, die durch Erwärmen im Wasserbade auf einem Uhrglase von Luft und Feuchtigkeit

befreit und nach dem Loslösen neben Schwefelsäure 24 Stunden gelegen hat, in den verdünnten Weingeist, wobei sorgfältig darauf zu achten ist, dass sie von allen anhaftenden Luftblasen frei sei. Hält sich die Wachsscheibe in der weingeistigen Flüssigkeit schwebend, so ist das specifische Gewicht derselben gleich dem der Flüssigkeit; sinkt sie unter, so muss sie durch vorsichtigen Wasserzusatz zum Schwimmen innerhalb der Flüssigkeit gebracht werden; erhebt sie sich an die Oberfläche, so muss durch ebenso vorsichtigen Zusatz von Alkohol das richtige specifische Gewicht hergestellt werden.

Japanwachs, Stearinsäure und Harzzusätze erhöhen das specifische Gewicht des Wachses. Diese Zusätze lassen sich noch auffinden, wenn man unter Umschwenken die Wachsprobe mit der 20fachen Menge kalt gesättigter, wässeriger Borax- oder Sodalösung bis zum Aufkochen erhitzt. Reines Wachs scheidet sich in der Ruhe an der Oberfläche ab, die wässerige Lösung erscheint klar, sind aber die genannten Substanzen beigemengt, so findet keine oder nur eine unvollständige Abscheidung statt; durch die gebildete Seife erscheint die Flüssigkeit milchig getrübt, emulsionirt.

Paraffin und Ceresin lassen sich im Wachse nachweisen, wenn ein etwa haselnussgrosses Stück desselben in einem geräumigen Becherglase mit der 60- bis 80fachen Menge rauchender Schwefelsäure erwärmt wird, bis die geschwärzte Masse zu schäumen beginnt. Ist die erste heftige Einwirkung vorüber, so setzt man das Erwärmen vorsichtig fort, bis die Zersetzung des Wachses zu Ende ist, das Schäumen aufhört. Die erkaltete Masse wird vorsichtig mit dem gleichen Volum Wasser allmälig verdünnt und nach abermaligem Erkalten ein halbes Volum Petroleumäther zugesetzt und innig verrührt. Der sich alsbald abscheidende Petroleumäther wird abgegossen und auf einem Uhrglase verdunstet. Reines Wachs hinterlässt nur einen geringen wachsartigen Anflug; dieser ist dagegen erheblich, wenn Paraffin oder Ceresin dem Wachse absichtlich zugesetzt wurde.

Fichtenharz wird dem gelben Wachs als Fälschungsmittel zugesetzt; es erhöht das specifische Gewicht und auch den Schmelzpunkt. 2 Procente Colophonium kommen beim gelben Wachs schon im specifischen Gewichte zum Ausdruck; es wird dadurch auf 0·968 gebracht. Reines Wachs widersteht der Einwirkung einer Salpetersäure von 1·31 specifischem Gewicht, wenn es mit 4 Theilen derselben 1 Minute erwärmt wird. Das Filtrat sieht nach Zusatz von gleich viel Wasser gelb aus und wird durch Ammoniak nicht tiefer gefärbt. Harze dagegen geben, wenn auch nur 2—3 Procente dem Wachse zugesetzt sind, rothbraune ammoniakale Lösungen.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes ist nach den pag. 16 ff. gegebenen Weisungen vorzunehmen. Paraffin, Talg und Japanharz setzen denselben herab, Carnaubawachs, Harz und Stearinsäure erhöhen denselben; ersteres schmilzt nicht unter 78°, weshalb Bienenwachs nur geringe Zusätze desselben verträgt.

Seifen.

Die Zersetzung der Fette mittelst heisser wässeriger und alkoholischer Lösung von Aetzalkalien pflegt man Verseifung, das dabei entstandene Product Seife zu nennen. Bei der Verseifung treten die in den Fetten enthaltenen Säuren an das Alkali, wogegen der basische Bestandtheil des Fettes als Glycerin ausgeschieden wird. So bildet 1 Molecül Tristearin, $C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$ und 3 Molecüle $NaOH = C_3H_5(OH)_3 + 3(NaC_{18}H_{35}O_2)$. Im gleichen molecularen Verhältnisse erfolgt die Verseifung des Tripalmitins, Trioleïns und jedes anderen Glycerides mit Kaliumhydroxyd etc. Da alle in den Fetten enthaltenen Säuren, mögen sie frei oder gebunden, löslich und flüchtig oder nicht flüchtig sein, an der Verseifung theilnehmen, so ist das Verseifungsproduct ein Gemisch fettsaurer Salze. Meist verwendet man jedoch zur Seifenfabrication nur Fette, welche vorwiegend aus den Glyceriden der kohlenstoffreicheren Fettsäuren oder der Oelsäure bestehen.

Man unterscheidet je nach der Fettsubstanz Oelseife und Talgseife, nach der Basis aber Natron- und Kaliseifen. Die aus festen Fetten dargestellten Seifen sind ihres grösseren Gehaltes an Stearin- und Palmitinsäure wegen härter, als die aus flüssigen Fetten bereitete Oelseife. Uebrigens übt auf die Eigenschaft der Seifen einen grösseren Einfluss die Natur der Basis. Das Natrium bildet härtere, leichter krystallisirende Seifen, als das Kalium; jene trocknen an der Luft, diese ziehen Wasser an und sind schmierig. Die heiss bereitete alkoholische Lösung der Natrontalgseife gelatinirt beim Erkalten, die der Natronölseife nicht. Die Natron- wie die Kaliseifen nehmen grosse Mengen, bis 60 Procente, Wasser auf: erstere büssen dabei äusserlich an ihrer Festigkeit nicht ein, letztere bleiben bei hohem und niederem Wassergehalte schmierig. Die harten Seifen reagiren neutral.

Im Wasser lösen sich die Seifen besonders in der Wärme und bilden Lösungen, die namentlich im verdünnten Zustande stark schäumen; bei 5000facher Verdünnung verschwindet indess der Schaum alsbald. Heiss bereitete Natronseifelösung erstarrt in der Kälte bei mässiger Verdünnung zu einer Gallerte, bei steigender Concentration geht sie in eine fadenziehende, leimartige Masse, den Seifenleim, über. Nicht zu sehr verdünnte Seifenlösung reagirt auf Lackmus und Phenolphtalëin alkalisch, letzteres erfährt aber in Lösungen von 1:4000 keine Röthung mehr. Auch Calomel ändert sich beim Schütteln mit Seifenlösung nicht, wiewohl es in einer Lösung von 1 Theile KOH in 35.700 Theilen Wasser geschwärzt wird; nur in heisser Seifenlösung tritt Schwärzung ein. Ob eine Zerlegung der Seife in saures fettsaures Alkali, das sich ausscheidet, und in basisch fettsaures Salz, das gelöst bleibt, in verdünnten Seifenlösungen stattfindet, wie allgemein angenommen wird, ist fraglich.

Lösliche Salze, insbesondere Kochsalz, scheiden aus Seifenlösungen die Seife aus — Aussalzen der Seife —, Kaliseife setzt sich mit denselben um; es bildet mit Chlornatrium theilweise Chlorkalium und Natronseife. Kalk und Magnesiasalze veranlassen die Ausscheidung von Kalk- oder Magnesiaseife.

In Alkohol lösen sich die Seifen besonders in der Wärme zu leicht filtrirbaren Flüssigkeiten, bei längerer Aufbewahrung bilden die Talgseifen Gallerten, welche körnige Kryställchen enthalten, die vorzüglich aus stearinsaurem Natrium bestehen.

In Aether, Petroleumäther und Benzol lösen sich die Seifen nur in sehr geringer Menge auf.

Sapo kalinus. Kaliseife. Sapo mollis. Sapo viridis. Schmierseife.

Die Schmierseife wird zumeist aus flüssigen Fetten, aus Hanföl, das seines Chlorophyllgehaltes wegen ein grünes Product liefert, aus billigeren Sorten des Fischthranes, aus Rüb-, Lein-, Baumwollsamenöl, ja selbst aus der rohen Oelsäure der Stearinkerzenfabriken aus verschiedenartigen Fettrückständen durch Kochen mit Kalilauge von 20—25 Procenten KOH dargestellt. Nicht selten setzt man der Kalilauge etwas Natronlauge zu, wodurch das Product aufnahmsfähiger für grössere Wassermengen wird, ohne die Consistenz einzubüssen, wohl auch etwas Talg, um der Seife ein kleinkörniges Aussehen zu geben. Auch sonstige Zusätze, Harz, Stärkemehl, Wasserglas, mit Kalk neutralisirte Indiglösung kommen zur Anwendung.

Die Schmierseife enthält die Bestandtheile der Fette in verseiftem Zustande, zuweilen auch unverseiftes Fett, überschüssiges Alkali und kohlensaures Alkali, Glycerin und Wasser. Ein Aussalzen, um nur das fettsaure Alkali zu gewinnen, ist nicht, wie bereits oben angegeben, zulässig, weil dadurch harte Natronseife erzeugt werden würde.

Die österreichische Pharmacopoe stellt an die Schmierseife nur die Anforderung, dass sich beim Lösen der Seife in Weingeist kein Oel abscheide (vergl. Bd. III, pag. 172). Die deutsche und ungarische Pharmacopoe geben Bereitungsvorschriften.

Aus reineren Oelsorten bereitete Schmierseife stellt eine braune, weiche Masse dar ohne auffallenden Geruch, zieht an der Luft Feuchtigkeit an und wird schwerer.

In dünner Schichte über Schwefelsäure getrocknet, werden nach längerer Zeit krystallinische Ausscheidungen bemerkbar, die Seife bleibt aber noch bei 15° knetbar und erweicht bei 100°.

Mit 3 Theilen Wasser gibt sie in der Wärme eine ziemlich klare, gelbliche Lösung von alkalischer Reaction, bei vollkommener Verseifung tritt eine Schwärzung des Calomels nicht ein. Beim Auflösen in 2 Theilen Alkohol soll nur ein geringer, 2 Procente nicht übersteigender Rückstand bleiben. (Wasserglas, Stärke etc.) Prüfung der Kaliseife.

Eine gute Schmierseife soll nicht mehr als 45 Procente Wasser enthalten. Werden also 5 Gramme derselben mit ebensoviel Sand oder Bimssteinpulver anfangs bei 60—70°, dann bei 100°, bis das Gewicht constant bleibt, getrocknet, so soll der Gewichtsverlust nicht mehr als 2·25 Gramme betragen. Beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff soll dieser weder unverseiftes Fett, noch Harz aufnehmen und daher beim Verdunsten keinen erheblichen Rückstand lassen.

Der Gehalt an Fettsäuren beträgt bei der Schmierseife 41—45 Procente. Werden 10 Gramme Seife in einem Becherglase mit 10 Grammen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 40 Grammen Wasser erwärmt, bis sich eine flüssige Oelschichte abgeschieden hat, setzt man dann 5 Gramme Paraffin oder Wachs zu und erwärmt weiter, bis sich eine homogene Schichte angesammelt hat, so erhält man nach dem Erkalten eine starre Scheibe, die, getrocknet und gewogen, nach Abzug des Wachs- oder Paraffingewichtes, das Gewicht der Fettsäuren gibt.

Das in der Seife enthaltene freie und kohlensaure Alkali lässt sich durch Auflösen einer gewogenen Menge Seife in säurefreiem Alkohol nachweisen; das kohlensaure Alkali bleibt ungelöst auf dem Filter. Im Filtrate lässt sich durch titrirte Zehntelnormalsäure die Menge des freien Alkali bestimmen. In der wässerigen Lösung des Filterrückstandes kann auf gleiche Weise das kohlensaure Alkali ermittelt werden.

Um den Natrongehalt einer Schmierseife, der übrigens, ohne der Seife ihren Charakter zu nehmen, 3 Procente nicht übersteigen kann, zu bestimmen, zersetzt man die Seife in 5 Theilen heissem Wasser gelöst, durch überschüssige Weinsäure, entfernt nach dem Erkalten die ausgeschiedene Fettschichte und versetzt die wässerige Schichte mit dem dreifachen Volum concentrirtem Weingeist. Wird nach einiger Zeit die Lösung vom ausgeschiedenen Weinstein abfiltrirt, das Filtrat verdampft und der Rückstand verglüht, so ergibt sich aus der Menge und Beschaffenheit der Asche der Natrongehalt der Seife.

Sapo medicinalis sive medicatus. Medicinische Seife.

Die Vorschrift der Pharmacopoe (vergl. Bd. III, pag. 173) zur Darstellung der medicinischen Seife verlangt keine Trennung der verseiften Fette von der Unterlauge, weshalb im Präparate Alles enthalten ist, was zu dessen Darstellung verwendet wurde. Die vorgeschriebene Menge Natronlauge reicht eben aus, um die vorgeschriebene Menge Schweinefett zu verseifen, wenn der Process wirklich zu Ende geführt wurde. Ist die Verseifung aber unvollständig bewirkt, so bleibt unverseiftes Fett neben Alkali, das sich während der Aufbewahrung in das Carbonat verwandelt, zurück, wodurch ein schnelleres Ranzigwerden bedingt ist.

Eine zweckmässigere Vorschrift, wodurch eine wirkliche Kernseife und nicht, wie nach der österreichischen Pharmacopoe, eine sogenannte geschliffene Seife erhalten wird, gibt die deutsche Pharmacopoe, welche durch Zusatz von Weingeist die vollständige Verseifung (wo nöthig, auch durch kleine Mengen zugesetzter Natronlauge) sichert und durch Aussalzen die gebildete Seife von der Unterlauge abscheidet, letztere noch durch Abwaschen der Seife mit destillirtem Wasser und Auspressen entfernt. Die ungarische Pharmacopoe verwendet nur Mandelöl zur Darstellung, bei welcher der Vorgang der österreichischen Pharmacopoe eingehalten wird.

Prüfung. Die medicinische Seife muss sich in heissem Wasser und in Alkohol vollkommen lösen; die wässerige Lösung soll in Folge ausgeschiedenen unverseiften Fettes nicht emulsionsartig getrübt erscheinen. Mit Chloroform geschütteltes Seifenpulver, das in Chloroform unlöslich ist, soll an dieses kein beim Verdunsten rückbleibendes Fett abgeben. Die wässerige Lösung der Seife soll, mit Calomel geschüttelt, keine Schwärzung, mit Quecksilberchloridlösung gemischt, keine Ausscheidung von Oxychlorid bewirken (freies Alkali). Die wässerige, abfiltrirte Lösung der mit Salzsäure gekochten Seife darf durch Schwefelwasserstoffwasser oder durch Schwefelammonium nicht verändert werden.

Sapo venetus. Sapo oleacinus. Venetianische, Marseiller Seife.

Die venetianische Seife ist eine reine Oelseife und wird aus den schlechteren Sorten des Olivenöles bereitet. Von der medicinischen Seife unterscheidet sie sich nur durch einen geringeren Gehalt an stearin- und palmitinsaurem Natrium. Uebrigens wird gegenwärtig diese Seife nicht mehr ausschliesslich aus Olivenöl, sondern auch mit Coccosnussöl, Sesamöl, Leinöl etc. hergestellt.

Die venetianische Seife bildet eine weisse oder grünlichweisse, harte, trockene Masse, die sich in warmem Wasser vollkommen löst, auch in erwärmtem, 90 procentigem Weingeist bis auf einen geringen Rückstand löslich ist und beim Erkalten nicht gelatinirt. Der Wassergehalt der Oelseife soll 20 Procente nicht übersteigen.

Ueber Pflaster siehe pag. 163 ff.

Organische Basen. Alkaloide.

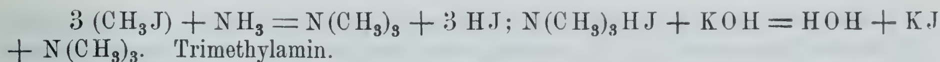
Unter der Bezeichnung organische Basen lassen sich alle stickstoffhältigen organischen Verbindungen zusammenfassen, welche die Eigenschaft besitzen, ähnlich dem Ammoniak durch directe Addition ohne Abspaltung von Wasser sich mit Säuren zu verbinden und die Function von Basen in ihrem Verhalten zu zeigen. Nach ihrer Constitution lassen sie sich unterscheiden in Aminbasen der Fett- und aromatischen Körper, in Pyridin- und Chinolinbasen und in die ihrer Structur nach weniger bekannten Basen, welche im Pflanzenreiche fertig gebildet vorkommen und als Alkaloide bezeichnet werden.

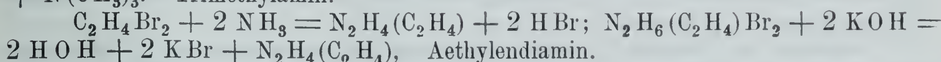
Die Aminbasen lassen sich als Ammoniak auffassen, in welchem die Wasserstoffatome ganz oder zum Theil durch Alkoholradicale ersetzt sind. Je nachdem an der Bildung dieser Basen sich 1 oder 2 oder 3 Molecüle Ammoniak betheiligen, unterscheidet man diese Basen in Monamin-, Diamin- und Triaminbasen. Bei den Diaminbasen muss ein zwei-, bei den Triaminbasen ein dreiwerthiges Alkoholradical die Verknüpfung der 2, beziehungsweise 3 Molecüle Ammoniak vermitteln. Je nachdem der Wasserstoff des Ammoniaks zum Theil oder ganz durch Alkoholradicale vertreten ist, unterscheidet man die Aminbasen in primäre, wenn nur 1 Wasserstoffatom ersetzt ist, in secundäre, wenn 2, in tertiäre, wenn alle 3 Wasserstoffatome durch Alkoholradicale vertreten sind.

Die Aminbasen der Fettkörper, Alkylamine, entstehen am leichtesten bei der Einwirkung der Jod- oder Bromverbindungen der Alkoholradicale auf weingeistiges Ammoniak beim Erhitzen in geschlossenen Gefässen auf 100°. Das Reactionsproduct besteht aus primären, secundären und tertiären Aminen, die mit dem bei der Reaction gebildeten Halogenwasserstoff sich zu, dem Ammoniumjodid analogen, Salzen verbinden. Aus diesen Verbindungen lassen sich die gebildeten Basen durch Destillation mit Kali- oder Natronlauge gewinnen.

$CH_3J + NH_3 = NH_2(CH_3) + HJ$; $NH_2(CH_3)HJ + KOH = HOH + KJ + NH_2(CH_3)$. Methylamin.

$2(CH_3J) + NH_3 = NH(CH_3)_2 + 2HJ$; $NH(CH_3)_2HJ + KOH = HOH + KJ + NH(CH_3)_2$. Dimethylamin.


$3\,(CH_3J) + NH_3 = N(CH_3)_3 + 3\,HJ$; $N(CH_3)_3HJ + KOH = HOH + KJ + N(CH_3)_3$. Trimethylamin.


$C_2H_4Br_2 + 2\,NH_3 = N_2H_4(C_2H_4) + 2\,HBr$; $N_2H_6(C_2H_4)Br_2 + 2\,KOH = 2\,HOH + 2\,KBr + N_2H_4(C_2H_4)$, Aethylendiamin.

Die Aminbasen zeigen in ihrem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Ammoniak. Die mit den kohlenstoffärmsten Alkoholradicalen gebildeten Monamine sind farblose, stark alkalisch reagirende, ammoniakähnlich riechende, in Wasser leicht lösliche, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Verbindungen, deren Basicität mit der Anzahl von Alkoholradicalen wächst, in welcher sie den Wasserstoff vertreten. Sie bilden mit den Metallchloriden dem Ammoniumchlorid analoge Doppelverbindungen, mit schwefelsaurem Aluminium Alaune. Die primären Amine, auch Amidbasen genannt, zerfallen mit salpetriger Säure, dem Ammoniumnitrit analog, in Stickstoff, Wasser und Alkohol, $NH_2(CH_3) + HNO_2 = CH_3OH + N_2 + H_2O$. Die secundären Amine, Imidbasen, enthalten die zweiwerthige Imidgruppe NH und werden unter Einwirkung von salpetriger Säure in Nitrosamine verwandelt, $NH(CH_3)_2 + HNO_2 = H_2O + N(NO)(CH_3)_2$, Nitrosomethylamin. Die tertiären Basen dagegen werden durch salpetrige Säure nicht zerlegt, verbinden sich aber mit Jodüren der Alkoholradicale und bilden dem Ammoniumjodür correspondirende Tetraalkylammoniumjodide, die, mit Silberoxyd zersetzt, in, dem Ammoniumhydroxyd, NH_4OH, entsprechende Tetraalkylammoniumhydroxyde verwandelt werden. $N(CH_3)_3 + CH_3J = N(CH_3)_4J$ und dieses $+ AgOH$ gibt $N(CH_3)_4OH + AgJ$.

Die Diamine finden sich insbesondere in den Fäulnissproducten der Eiweisskörper und Thierleichen, im faulen Fleich, in den Miesmuscheln, auch in den basisch reagirenden Flüssigkeiten, die bei den Culturen pathogener Bacterien entstehen und collectiv mit dem Namen Ptomaine bezeichnet werden.

Triamine sind wenige bekannt.

Aromatische Aminbasen.

Die Aminbasen der aromatischen Körper leiten sich vom Benzol und von den Homologen des Benzols ab, durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Benzolkerns durch die Amidgruppen. Man unterscheidet nach der Anzahl der letzteren Amidobenzol, $(C_6H_5)NH_2$, Diamidobenzol, $C_6H_4(NH_2)_2$, und Triamidobenzol, $C_6H_3(NH_2)_3$ etc.

Die aromatischen Amidoverbindungen gleichen in ihren basischen Eigenschaften ebenfalls dem Ammoniak, verbinden sich gleichfalls mit Säuren ohne Ausscheidung von Wasser zu Salzen, aus welchen sie durch Alkalien abgeschieden werden. In Beziehung ihrer Basicität stehen sie jedoch den Alkylaminen nach. Treten in den Benzolkern auch noch elektronegative Gruppen, NO_2 OH, oder Halogene ein, so werden die basischen Eigenschaften geschwächt oder ganz aufgehoben; die Amidoverbindungen reagiren neutral oder schwach alkalisch und entstehen bei der Reduction der Nitroverbindungen durch nascirenden Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, durch Zink oder Zinn in Salzsäure, Eisen und Essigsäure etc. Dabei betheiligen sich stets 6 Atome Wasserstoff, wovon 4 zur Bildung von Wasser, 2 zum Ersatz des abgeschiedenen Sauerstoffs verwendet werden. $C_6H_5NO_2 + 3\,H_2S = C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O + 3\,S$.

Die aromatischen Monamine verhalten sich hinsichtlich ihrer Basicität gerade entgegengesetzt, wie die Amine der Fettkörper. Während bei den letzteren die Basicität mit dem Eintritt von Alkoholradicalen wächst, nimmt bei jenen dieselbe mit der Zahl der substituirenden Radicale ab, so dass die tertiären Monamine fast keine basischen Eigenschaften besitzen. Auch ist ihr Verhalten zu salpetriger Säure abweichend. Die primären Monamine bilden mit salpetriger Säure in der Kälte Diazoverbindungen, und erst diese verwandeln sich bei längerer Berührung mit Wasser oder beim Erwärmen in Stickstoff und den aromatischen Alkohol. Salpetersaures Anilin, $C_6H_5NH_2HNO_3 + HNO_2$ geben $2\,H_2O$, und $C_5H_5N_2NO_3$, salpetersaures Diazobenzol, das mit H_2O in $N_2 + HNO_3$ und Phenol, C_6H_5OH, zerfällt.

Die secundären Monamine bilden mit salpetriger Säure analog den secundären Alkylbasen Nitrosamine, in den tertiären aber tritt an Stelle eines Wasserstoffatoms im Benzolkern die Nitrosogruppe NO ein.

Wie aus den Nitroverbindungen durch nascirenden Wasserstoff die Monamine, so werden aus den Dinitro- oder aus den Nitroamidoverbindungen mittelst Zinn- und Salzsäure die Diamine erhalten. Sie sind zweisäurige Basen, deren Salze gut krystallisiren; aus $C_6H_4(NO_2) + 12\,H$ wird $4\,H_2O + C_6H_4(NH_2)_2$, Phenylendiamin, Diamidobenzol.

Pyridinbasen. Die Pyridinbasen bilden eine Gruppe von stickstoffhaltigen, organischen Verbindungen, der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-5}N$. Sie entstehen bei der trockenen Destillation stickstoffhältiger, kohlenstoffreicher Verbindungen, treten auch als Zersetzungsproducte einiger Alkaloide auf und lassen sich synthetisch auf verschiedenen Wegen, insbesondere durch Einwirkung von Acroleïn auf Ammoniak und aus den Aldehydammoniaken unter Einwirkung von Aldehyden, Chlorüren von zweiwerthigen Alkoholen etc. darstellen. 2 Molecüle Acroleïn, $2\,C_3H_4O + NH_3$, bilden 1 Molecül Picolin, $C_6H_5N + 2\,H_2O$; aus 1 Molecül Acetaldehydammoniak und 3 Molecülen Acetaldehyd entsteht Collidin, $C_2O_4O + NH_3 + 3\,C_2H_4O = 4\,H_2O + C_8H_{11}N$.

Der bei der trockenen Destillation der Knochen gewonnene Theer, Oleum animale, ist eine reiche Fundgrube für die Basen dieser Gruppe, von welchen folgende bekannt sind: das Pyridin, C_5H_5N, Picolin, C_6H_7N, Lutidin, C_7H_9N, Collidin, $C_8H_{11}N$, Parvolin, $C_9H_{13}N$, Corindin, $C_{10}H_{15}N$, Rubidin, $C_{11}H_{17}N$, und das Viridin, $C_{12}H_{19}N$.

Die Pyridinbasen sind farblose, alkalisch reagirende, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten von stechendem Geruch; die niederen Glieder sind in Wasser leicht, die höheren Glieder schwer oder ganz unlöslich. Mit Säuren verbinden sie sich analog dem Ammoniak. Sie fungiren als tertiäre Basen, denn in Verbindung mit den Jodüren der Alkoholradicale bilden sie Ammoniumjodüre, die durch feuchtes Silberoxyd in stark alkalische Tetraalkylammoniumhydroxyde übergehen und, bis 290° erhitzt, eine Umlagerung erfahren, wobei Jodwasserstoff gebildet wird und das an Jod gebunden gewesene Alkoholradical an Stelle des Wasserstoffes tritt. Salpetersäure und Chromsäure wirken auf die Pyridinbasen wenig ein, Kaliumpermanganat bildet Pyridincarbonsäuren, indem das eingetretene Alkoholradical in die Gruppe $COOH$ verwandelt wird.

Die Constitution der Pyridinbasen ist noch nicht aufgeklärt. Das Pyridin kann als Benzol aufgefasst werden, in welchem eine CH-Gruppe durch 1 Stickstoffatom vertreten ist.

Chinolinbasen. Die Chinolinbasen finden sich gleichfalls als Zersetzungsproducte von Alkaloiden und in dem Thier- und Steinkohlentheer; in ihrer Zusammensetzung entsprechen sie der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-11}N$.

Es sind nur wenige Glieder dieser Gruppe bekannt; sie bilden dünnflüssige, in Wasser unlösliche, ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeiten, die sich mit Alkohol und Aether mischen und krystallisirbare, in Wasser lösliche Salze bilden. Auch sie fungiren als tertiäre Amine und verhalten sich diesen analog; sie werden ebenso wie die Pyridinbasen von der Salpetersäure und Chromsäure nur schwierig angegriffen, von Kaliumpermanganat aber in Pyridincarbonsäuren verwandelt.

Auch hinsichtlich ihrer Bildungsweisen zeigen sie Analogien mit den Pyridinbasen; nur darin besteht ein Unterschied, dass nicht Ammoniak, sondern aromatische Aminbasen in Reaction treten.

Dem Chinolin, das aus Anilin oder Nitrobenzol gewonnen wird, wenn man diese Verbindungen mit einem Gemisch aus Glycerin und concentrirter Schwefelsäure vorsichtig erhitzt, kommt die empirische Formel zu: C_9H_7N, es wird als Naphtalin aufgefasst, in welchem eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist. Es enthält somit einen Benzolkern, dem ein Pyridinkern derart angelagert ist, dass 2 Kohlenstoffatome

beiden Kernen gemeinschaftlich sind. Wie das Naphtalin, $C_{10}H_8$, zwei Benzolkerne enthält, die 2 Kohlenstoffatome gemeinsam haben, $(CH)_4C_2(CH)_4$, so stellt sich das Chinolin dar aus $(CH)_4C = C(CH)_3N$.

Die Pflanzenbasen enthalten in der Mehrzahl 4 Elemente: Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; nur wenige derselben sind sauerstofffrei. Die meisten sind tertiäre Aminbasen; sie verbinden sich mit den Jodüren der einwerthigen Alkoholradicale zu Ammoniumbasen. **Pflanzenbasen.**

In ihrem chemischen Verhalten stellen sich einige den Aminbasen zur Seite; eine weit grössere Anzahl steht zu den Pyridin- und Chinolinbasen in enger Beziehung und stellen sich geradezu als Derivate derselben dar.

Alkaloide finden sich in den verschiedensten Pflanzenfamilien, insbesondere der dikotyledonen Gewächse; es gibt indess viele Pflanzenfamilien, in welchen bis nun keine Alkaloide nachgewiesen sind. So wurde in den Compositen kaum ein Alkaloid getroffen (Achillëin). In den monokotyledonen und kryptogamen Pflanzen kommen nur bei wenigen Familien und Arten Alkaloide vor. Auch ist selten dasselbe Alkaloid in mehreren Familien vorhanden. Bestimmte Pflanzenorgane, an welche das Auftreten der Alkaloide ausschliesslich gebunden wäre, lassen sich nicht namhaft machen. Man findet die Alkaloide in den Wurzeln, in Blättern, in Früchten, Samen, in der Rinde etc. Stets sind dieselben an Säuren, häufig an Gerbstoff gebunden. **Vorkommen.**

Die Gewinnungsweise der Alkaloide ist je nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten verschieden. Die flüchtigen werden unter Anwendung von Alkalien oder Kalkmilch durch Destillation mit Wasserdämpfen abgeschieden, die nicht flüchtigen oder schwer flüchtigen Pflanzenbasen werden mittelst angesäuertem Wasser oder Weingeist den zerkleinerten Pflanzentheilen entzogen, aus den concentrirten Auszügen die Base je nach ihrem chemischen Verhalten mit Aetz- oder kohlensauren Alkalien, Kalk oder Magnesia frei gemacht und ihren Löslichkeitsverhältnissen entsprechend von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und gereinigt. **Gewinnung.**

Die grosse Mehrzahl der Alkaloide ist fest, mit wenigen Ausnahmen (Pilocarpin, Jaborin) krystallisirbar, sauerstoffhältig, ohne Zersetzung nicht vollständig sublimirbar. Die sauerstofffreien Pflanzenbasen sind (das Aribin, $C_{23}H_{20}N_4$, und Wrightin, $C_{11}H_{18}N$, ausgenommen, die fest sind), wasserhelle, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten von intensivem, charakteristischem Geruche, unterliegen, der Einwirkung der Luft ausgesetzt, einer Umänderung und nehmen eine gelbe oder braunschwarze Färbung an. **Allgemeine Eigenschaften: zu Pflanzenbasen;**

In Wasser sind die Alkaloide mit wenigen Ausnahmen (Colchicin, Physostigmin, Brucin, Pilocarpin, Cocain, Codëin, Curarin) schwer löslich; Alkohol löst alle ohne Ausnahme (vergl. pag. 119). Die Lösungen der Pflanzenbasen reagiren auf Phenolphtalëin meist nicht, auf Lackmus mehr oder minder stark alkalisch, schmecken bitter und lenken zum Unterschiede von den Coniin-, Pyridin- und Chinolinbasen das polarisirte Licht ab. Ihre basischen Eigenschaften sind stärker, als die der schweren Metallhydroxyde, welche aus ihren Salzen durch die Alkaloide gefällt werden. Die Salze der Pflanzenbasen lösen sich meist in Wasser, auch in Alkohol, sind aber unlöslich in Amylalkohol, Aether, Chloroform, Benzol. Mit den Chloriden schwerer Metalle, insbesondere mit Quecksilber-, Gold-, Platinchlorid bilden sie dem Ammoniumchlorid analog schwer lösliche, gut krystallisirende Doppelchloride, desgleichen mit den Verbindungen von Kaliumjodid mit Wismuth-, Cadmium-, Quecksilberjodid, wo sie an die Stelle des Kaliums, allerdings nicht immer im gleichem Molecularverhältnisse treten.

Ueber die allgemeinen Reagentien auf Alkaloide, sowie über die charakteristischen Färbungen, welche concentrirte Schwefelsäure für sich oder in Verbindung mit anderen Reagentien erzeugt, vergl. pag. 167 ff. **zu Reagentien.**

Salpetersäure erzeugt bei manchen Alkaloiden bestimmte Farbenerscheinungen, über deren Ursache sich ebensowenig, wie über die durch Schwefelsäure bewirkten, derzeit befriedigende Aufklärung geben lässt. Durch Einwirkung von Salpetersäure

auf Alkaloide liessen sich bisher nur bei wenigen Nitroproducte (Codeïn, Strychnin) oder gut charakterisirte Oxydationsproducte (Chinin, Cinchonin, Berberin), meist nur harzige, schwer trennbare Producte erhalten. Concentrirte Salzsäure bewirkt in der Wärme bei einigen Alkaloiden (Morphin, Codeïn) eine Abspaltung von Wasser; bisweilen zerlegt sie dieselben in stickstofffreie Verbindungen und kohlenstoffärmere Basen, Atropin, Hyoscyamin, Cocaïn. Aehnliche Spaltungen werden bei einigen Alkaloiden durch Aetzalkalien oder alkalische Erden bewirkt (Veratrin, Atropin, Cocaïn). Bei der trockenen Destillation mit Kalihydrat gehen tief greifende Zersetzungen vor sich; der Stickstoff entweicht in Gestalt von Ammoniak oder von Aminbasen, gleichzeitig werden aber auch Pyridin- und Chinolinbasen erhalten. Pyridincarbonsäuren, $C_5H_4N(COOH)$, werden bei der Oxydation der Pflanzenbasen (Nicotin, Hydrastin, Papaverin, Chinabasen) mit Kaliumpermanganat, mit Chromsäure, auch mit Salpetersäure erhalten. Chlor wirkt auf Alkaloide theils substituirend, theils zersetzend; Jod bildet mit der Mehrzahl der Alkaloide schwer lösliche, braunschwarz gefärbte, nicht krystallisirende Additionsproducte.

Ueberführung in Ammoniumbasen.

Die Alkaloide verbinden sich, den tertiären Aminbasen entsprechend (nur das Coniin ist eine Imidbase), mit den Jodiden der Alkoholradicale zu Ammoniumbasen, aus welchen sich durch feuchtes Silberoxyd die Ammoniumhydroxyde abscheiden lassen. Beim Erhitzen dieser Ammoniumbasen zeigt sich jedoch ein abweichendes Verhalten zu den Alkylammoniumbasen, indem nicht Alkohol, sondern Wasser und statt der tertiären Base eine alkylirte tertiäre Base abgespalten wird.

$(CH_3)_4NOH$, Tetramethylammoniumhydroxyd, zerfällt in Methylalkohol, CH_3OH, und $(CH_3)_3N$, Trimethylamin.

Dagegen gibt Methylconiinmethylhydroxyd, $C_8H_{15}(CH_3)NCH_3OH$, Wasser, H_2O, und $C_{18}H_{15}(CH_3)_2N$, Dimethylconiin. Wird dieses alkylirte Alkaloid neuerdings mit Jodalkyl und hierauf mit feuchtem Silberoxyd behandelt und die neu entstandene Ammoniumbase wieder erhitzt, so zerfällt sie in eine Aminbase und in eine stickstofffreie Verbindung. Dimethylconiinmethylammoniumhydroxyd, $C_8H_{15}(CH_3)_2NCH_3)OH$, zerfällt in $(CH_3)_3N + H_2O + C_8H_{14}$ Conylen. Durch diese von Hofmann angewandte Reaction wurde Morphin in ein Phenanthrenderivat, $C_{15}H_{10}O_2$, überführt, und dürfte dieselbe geeignet sein, auch bei anderen Alkaloiden einfacher constituirte Verbindungen zu erhalten, die über die Natur der Alkaloide Aufschluss geben werden.

Von den zahlreichen organischen Basen sind nachstehende in die österreichische Pharmacopoe aufgenommen worden:

Antifebrinum. Antifebrin. $C_6H_5NH(C_2H_3O.)$ Moleculargewicht 135. Acetanilidum. Acetanilid.

Dieses in neuerer Zeit viel verwendete Arzneimittel ist ein Abkömmling des Anilins, $C_6H_5NH_2$, in welchem ein Wasserstoffatom die Amidgruppe NH_2 durch das Radical der Essigsäure ersetzt, in Folge dessen der deutlich ausgeprägte basische Charakter des Anilins aufgehoben und dafür eine Amidverbindung entstanden ist.

Darstellung.

Dargestellt wird das Antifebrin durch Erhitzen gleicher Theile Anilin und Eisessig am Rückflusskühler so lange, bis die Masse nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Man giesst dieselbe noch heiss in die dreifache Menge kalten Wassers, sammelt die ausgeschiedene Masse nach 24 Stunden, wäscht sie mit wenig kaltem Wasser, presst sie ab und krystallisirt sie durch Auflösen in einem Gemisch aus 1 Theile Alkohol und 2 Theilen Wasser nach Entfärbung mit Thierkohle um.

An der Bildung des Acetanilids betheiligen sich gleiche Molecüle Anilin und Essigsäurehydrat unter Abscheidung von 1 Molecül Wasser, $C_6H_5NH_2 + CH_3COOH = H_2O + C_6H_5NH(CH_3CO)$.

Eigenschaften.

Das Acetanilid bildet farblose, glänzende, geruchlose Blättchen oder Tafeln von schwach brennendem Geschmack, neutraler Reaction, die bei 112—113° schmelzen

bei 295° sieden, sich in etwa 190 Theilen kaltem, in 18 Theilen siedendem Wasser lösen und von Alkohol, Aether, Chloroform leicht gelöst werden. Beim Erwärmen mit Kalilauge oder mit Salzsäure theilt es das Verhalten aller Amide; es wird unter Aufnahme von 1 Molecül Wasser in Anilin und Essigsäure zerlegt. Durch die Einwirkung der Halogene und der Salpetersäure treten im Benzolkerne des Acetanilids Substitutionen ein: es werden bromirte, nitrirte Derivate, Acetbromanilid, $C_6H_4BrNH(C_2H_3O)$, Acetnitranilid, $C_6H_7(NO_2)NH(C_2H_3O)$, erhalten. Wird Acetanilid mit wasserfreiem Chlorzink 6 Stunden lang auf 280° erhitzt, so entsteht eine basische Verbindung Flavanilin, $C_{16}H_{14}N_2$; $2\ C_6H_5NH(C_2H_3O)$ geben $2\ H_2O + C_{16}H_{14}N_2$, deren Salze sich durch eine intensiv gelbe Färbung auszeichnen und in saurer Lösung eine moosgrüne Fluorescenz zeigen.

Zur Erkennung des Antifebrin kann neben der von der Pharmacopoe vorgeschriebenen Reaction (vergl. Bd. III, pag. 27) noch die Isonitril- und Indophenolreaction herangezogen werden. Erhitzt man etwa 0·1 Gramm Antifebrin mit 2 Cubikcentimetern Kalilauge und fügt sodann einige Tropfen Chloroform zu, so entsteht zunächst essigsaures Kalium und Anilin, welch' letzteres mit Kalilauge und Chloroform in Isobenzonitril umgesetzt und zugleich Chlornatrium und Wasser gebildet wird. $C_6H_5NH_2 + CHCl_3 + 3\ KOH$ geben $C_6H_5NC + 3\ KCl + 3\ H_2O$. Der durchdringend widrige Isonitrilgeruch weist auf die Anwesenheit eines primären Monamins — des Anilins — hin, vergl. pag. 547. Die Indophenolreaction stellt man derart an, dass 0·1 Gramm Acetanilid und 1 Cubikcentimeter Salzsäure 1 Minute lang gekocht werden, wobei die Zerlegung in beide Componenten erfolgt. Fügt man hierauf der klaren, anilin- und essigsäurehältigen Lösung 3 Cubikcentimeter Wasser und 1 Tropfen Carbolsäure zu, so tritt auf Zusatz von etwas Chlorkalklösung (1:10) eine rothe Trübung und nach Uebersättigung der Mischung mit Ammoniak eine indigblaue Färbung auf. Reactionen.

Eine gleichfalls nur auf den Nachweis von Anilin abzielende Reaction ist die, welche mit 5 Tropfen frischem Chlorwasser in einer erkalteten, gekochten, salzsauren Lösung hervorgerufen wird. Es entsteht eine kornblumenblaue, allmälig verschwindende Färbung; bei Anwesenheit von Phenacetin tritt nach Verschwinden der blauen Färbung eine rubinrothe auf.

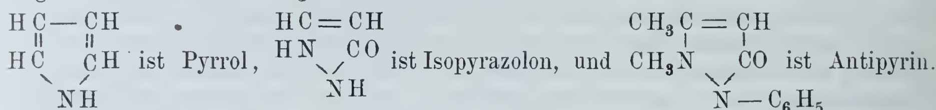
Auf die Anwesenheit des zweiten Componenten — der Essigsäure — kann geprüft werden durch Erwärmen einer kalt gesättigten wässerigen Lösung mit etwas Eisenchlorid, wobei Röthung eintritt.

Bei Prüfung des Antifebrins ist besonders darauf zu achten, dass die Krystalle farb- und geruchlos sind, bei 112° schmelzen, höher erhitzt, ohne Rückstand verdampfen und in wässeriger und alkoholischer Lösung neutral reagiren. Ueber unterscheidende Reactionen des Antifebrins vom Phenacetin vergl. pag. 300.

Antipyrinum. $C_{11}H_{12}N_2O$. Moleculargewicht 188.
Phenyldimethyl-Isopyrazolon.

Das Antipyrin wurde von seinem ersten Darsteller für ein Chinolinderivat gehalten. Weitere Untersuchungen lehrten, dass dasselbe als ein Pyrazolderivat, dieses aber als Pyrrol zu betrachten ist, in welchem eine CH-Gruppe durch N ersetzt wurde. Pyrrol, $(CH)_4NH$, wird Pyrazolen, $(CH)_3NNH$. Durch Addition von je 1 Wasserstoffatom in zwei CH-Gruppen des Pyrazolens entsteht Pyrazolin, $CH(CH_2)_2NNH$, in welchem eine CH_2-Gruppe durch Oxydation in die CO-Gruppe übergeht, wodurch Pyrazolon, $HC(CH_2)(CO)NNH$, gebildet wird. Durch Atomumlagerung verwandelt sich das Pyrazolon in Isopyrazolon, HCCHCONHNH, und, indem in einer HC-Gruppe der Wasserstoff durch Methyl und in den zwei HN-Gruppen ebenfalls derselbe einerseits durch Methyl, anderseits durch Phenyl ersetzt wird, entsteht die Antipyrin genannte Verbindung, welche hiernach als Phenyl-Di-

methyl-Isopyrazolon aufzufassen ist. Der Aufbau der einzelnen Gruppen wird aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:



Darstellung. Den Ausgangspunkt zur Darstellung des Antipyrins bildet das Phenylhydracin, $H_2NNHC_6H_5$, welches, mit Acetessigäther, $(CH_3CO)CH_2COOC_2H_5$, gemischt wird. Das in Folge Bildung von Phenylhydracinacetessigäther ausgeschiedene ölige Product wird vom Wasser getrennt und dann im Wasserbade etwa 2 Stunden erhitzt, bis es nach dem Erkalten erstarrt. Das hiebei unter Abscheidung von Alkohol entstandene Phenylmethylpyrazolon wird mit Aether gewaschen, hierauf durch Methylirung mit Jodmethyl und Methylalkohol in die Dimethylverbindung verwandelt. Gegenwärtig verwendet man Methylphenylhydracin, wodurch sofort Rohantipyrin entsteht, das durch Umkrystallisiren aus heissem Aether, Petroleumäther oder Toluol gereinigt wird.

Eigenschaften. Das Antipyrin bildet farblose, tafelförmige Krystalle von kaum wahrnehmbarem Geruch und mild bitterem Geschmack; es schmilzt bei 113°, siedet unter theilweiser Zersetzung unter Entwicklung unangenehm riechender, alkalisch reagirender Dämpfe und ist in weniger als 1 Theile kaltem Wasser, etwa 1 Theile Alkohol und Chloroform und in etwa 50 Theilen Aether mit neutraler Reaction löslich.

2 Cubikcentimeter wässeriger Antipyrinlösung (1:100) geben mit 2 Tropfen rauchender Salpetersäure eine grüne Färbung; erwärmt man die Lösung zum Sieden und setzt noch 1 Tropfen Salpetersäure zu, so erscheint eine rothe Färbung. Gerbsäure fällt aus wässeriger Lösung (1:100) einen weissen Niederschlag. Die weiteren Reactionen siehe Bd. III, pag. 27.

Prüfung. Bei der Prüfung des Präparates auf seine Reinheit ist darauf zu sehen, dass dasselbe farblos sei, sich im gleichen Gewichte Wasser vollständig farblos löse, neutral reagire, durch Schwefelwasserstoff keine Veränderung veranlasst werde, nicht unter 111—113° schmelze und ohne Rückstand verbrenne.

Die Verbindungen des Antipyrins mit Säuren werden schon durch Wasser zersetzt. Eine Verbindung des Antipyrins mit Salicylsäure wird erhalten durch Erwärmen beider im molecularen Verhältnisse gemischten Bestandtheile mit wenig Wasser oder für sich im Dampfbade. Dabei bildet sich eine ölige, beim Erkalten krystallinische Masse. Wird eine wässerige Antipyrin- mit einer ätherischen Salicylsäurelösung gemischt und die Mischung kräftig geschüttelt, so scheidet sich langsam die Verbindung in Krystallen aus. Das „Salipyrin Riedel" ist ein grobkrystallinisches, geruchloses Pulver von herbsüsslichem Geschmack, schmilzt bei 91·5°, löst sich schwer in Wasser und Aether, leicht in Weingeist. Die Lösung reagirt sauer.

Atropinum sulfuricum. Schwefelsaures Atropin. $2(C_{17}H_{23}NO_3) + H_2SO_4$.

Moleculargewicht 676.

Vorkommen des Atropins. In den Blättern, Früchten, Samen, insbesondere in der Wurzel von Atropa Belladonna, aber auch in den Samen von Datura Stramonium, in den Blättern und Samen von Hyoscyamus niger, sowie in der Wurzel einiger Scopalin-Arten, in Duboisia myoporoïdes finden sich Pflanzenbasen, welche die gleiche Zusammensetzung und in ihrem chemischen Verhalten wenig Verschiedenheit zeigen, auch in ihrer physiologischen (mydriatischen) Wirkung übereinstimmen und, wie es scheint, zum Theile durch moleculare Umlagerung ineinander übergehen. Diese Pflanzenbasen sind das Atropin (auch Daturin genannt), das Hyoscyamin und Hyoscin (Duboisin) und das Belladonnin; allen kommt dieselbe chemische Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ zu. Nur dem bei 110° getrockneten Belladonnin entspricht die Formel $C_{17}H_{21}NO_2$, während aus dem Golddoppelsalze sich die andere Formel ableitet.

Die Hauptmenge der insbesondere in der Belladonna enthaltenen Alkaloide ist nicht, wie bisher angenommen wurde, das Atropin, das in der einjährigen Wurzel neben Hyoscyamin präformirt enthalten zu sein scheint, sondern das Hyoscyamin, das bei mehrstündigem Stehen einer alkoholischen, mit etwas Natronlauge versetzten Lösung, sowie durch 6 stündiges Erhitzen auf 110° durch moleculare Umlagerung in Atropin verwandelt wird.

Zur Gewinnung des Atropins wird die nicht über drei Jahre alte, fein gepulverte Belladonnawurzel wiederholt mit 90 procentigem Alkohol unter Zusatz von 4-procentigem Kalkhydrat ausgezogen. Die gesammelten Auszüge werden nach 24-stündigem Stehen abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure bis zu eben eintretender, schwach saurer Reaction versetzt, der Alkohol aus der klaren Lösung durch Destillation aus dem Wasserbade entfernt und dann der Rückstand mit Aether oder Petroleumäther ausgeschüttelt, um Fett und Harz zu entfernen, darauf der gereinigten, schwefelsauren Lösung so viel Natriumcarbonatlösung zugesetzt, dass die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt und eine schwach alkalische Reaction erlangt, wodurch bei mehrstündigem Stehen harzige Unreinigkeiten abgeschieden werden. Nach abermaliger Filtration wird durch überschüssiges Natriumcarbonat das Rohatropin gefällt, das man nach 24 stündigem Stehen an einem kalten Orte sammelt, abpresst, trocknet, einige Male mit kaltem Wasser anrührt, wieder abpresst und endlich aus Alkohol umkrystallisirt, indem der alkoholischen, filtrirten Lösung Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Dieses Reinigungsverfahren ist zu wiederholen, bis das Atropin in farblosen, spiessigen Krystallen erscheint. Die geringen Mengen von unverändertem Hyoscyamin, Belladonnin und dem durch eine Spaltung aus dem Atropin hervorgegangenen Tropin bleiben in der Mutterlauge. Darstellung.

Aus dem Kraute der Belladonna gewinnt man das Atropin, indem man dasselbe mit Wasser zu einem Brei zerquetscht und wiederholt auspresst. Die erhaltene Flüssigkeit wird abfiltrirt, auf ein kleineres Volum eingedampft und dann mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung wird, wie angegeben, weiter verarbeitet.

Die Darstellung aus dem Stechapfelsamen geschieht in gleicher Art, wie aus der Belladonnawurzel.

Aus den Mutterlaugen gewinnt man das in denselben enthaltene Atropin durch Ausschütteln mit Aether. Der ätherischen Lösung entzieht man das Atropin durch Schütteln mit essigsäurehältigem Wasser und Fällung dieser Lösung mit Kaliumcarbonat.

Das Atropin bildet farb- und geruchlose, glänzende, spiessige oder säulenförmige Krystalle oder zu Büscheln vereinigte Nadeln, die, sorgsam getrocknet, bei 115·5° schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen findet unter Entwicklung alkalisch reagirender Dämpfe von eigenthümlichem, nicht angenehmem Geruche eine tiefgreifende Zersetzung statt. In kaltem Wasser löst sich das Atropin wenig (1 : 600), in kochendem Wasser mehr (1 : 35); aus der Lösung scheidet sich jedoch kein Atropin aus. Die Lösung reagirt stark alkalisch sogar auf Phenolphtalëin, schmeckt rein bitter und hinterlässt beim Eindampfen, während welchem etwas Atropin entweicht, krystallisirtes Alkaloid. Es bewirkt starke Erweiterung der Pupille sowohl in freiem Zustande, als in Form von Salzen. In Aethyl- und Amylalkohol, auch in Glycerin löst sich das Atropin leicht, in Aether und Benzol weniger (1 : 50), kaum in Petroleumäther. Eigenschaften.

Das Atropin ist eine leicht veränderliche Base. Unter der Einwirkung von concentrirter Salzsäure wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch und vollständig bei 100—130° unter Aufnahme von Wasser in Tropin, $C_8H_{15}NO$, und Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, gespalten. Dieselbe Spaltung tritt auch beim Kochen von Atropin mit Barytwasser und mit Natronlauge ein. Zersetzungsproducte.

Das Tropin bildet weisse, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 63° schmelzende, bei 230° unzersetzt flüchtige, hygroskopische, nadelförmige Krystalle von stark alkalischer Reaction. Es wirkt nicht pupillenerweiternd, wird

unter Abspaltung von Wasser durch rauchende Salzsäure bei 180°, durch concentrirten Jodwasserstoff und amorphen Phosphor bei 150° und unter Einwirkung verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) bei 220° in ein farbloses, coniinartig riechendes, bei 163° siedendes Oel, Tropidin, $C_8H_{13}N$, überführt, das durch nascirenden Wasserstoff in eine farblose, stark alkalisch reagirende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, Hydrotropidin, $C_8H_{15}N$, verwandelt wird.

Kaliumpermanganat oxydirt das Tropin in alkalischer Lösung zu Tropigenin, $C_7H_{13}NO$, das in farblosen, unzersetzt flüchtigen Nadeln krystallisirt und in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Ueberschüssiges Permanganat bildet Oxalsäure, Kohlensäure und Ammoniak. Chromsäure oxydirt bei Gegenwart von Schwefelsäure das Tropin zu Tropinsäure, $C_6H_{11}N(COOH)_2$. Salpetersäure von 1·25 specifischem Gewicht bildet bei 100° Nitrotropin.

Natronkalk zerlegt beim Erhitzen das Tropin in Methylamin, Wasser und Tropyliden, C_7H_8. Das Tropin ist wie das Atropin eine tertiäre, einsäurige Base und wird, mit Tropasäure verbunden, bei längerem Erwärmen im Wasserbade mit verdünnter Salzsäure unter Abspaltung von Wasser wieder in Atropin zurückverwandelt. Aehnlich verhalten sich die Verbindungen des Tropins mit Salicylsäure, Benzoësäure und Mandelsäure, die gleichfalls unter Abspaltung von Wasser in, dem Atropin vergleichbare, neue Basen, welche man als Tropëine bezeichnet, verwandelt werden. Die mit Mandelsäure hergestellte derartige Verbindung unterscheidet sich von dem Atropin durch einen Mindergehalt von CH_2; man hat ihr die Bezeichnung Homatropin gegeben. Es besitzt gleichfalls mydriatische Wirkung, die jedoch nicht so lange anhält, ist auch weniger giftig.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Atropin ohne Färbung auf; erst beim Erwärmen färbt es sich braun. Concentrirte Salpetersäure bewirkt gleichfalls eine farblose Lösung, gleichzeitig auch eine Abspaltung von Wasser und Verwandlung des Atropins in Apo-atropin, $C_{13}H_{21}NO_2$, das, mit Barytwasser gekocht, in Tropin und Atropasäure, $C_9H_8O_2 = C_6H_5C(CH_2)COOH$ gespalten wird. Nascirender Wasserstoff verwandelt das Apoatropin in Hydroapoatropin, $C_{17}H_{23}NO_2$. Die Atropasäure wird beim Erhitzen auf 150° oder beim Kochen mit wenig Wasser in zwei polymere Isoatropasäuren verwandelt.

Salze. Das Atropin vermag die Säuren zu neutralisiren, hält jedoch die Essigsäure, Valeriansäure etc. so schwach gebunden, dass beim Abdampfen der wässerigen Lösung dieselben sich zum Theile verflüchtigen.

Die Atropinsalze sind in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Die wässerigen Lösungen erleiden bei längerer Aufbewahrung eine Zersetzung. Mit Platin- und Goldchlorid bildet das salzsaure Atropin in Wasser lösliche Doppelsalze. Das arzneilich wichtigste Atropinsalz ist das Atropinsulfat.

Schwefelsaures Atropin. Das **schwefelsaure Atropin** wird dargestellt, indem sorgfältig gereinigtes und zerriebenes Atropin (etwa 6 Theile) in ein Gemisch aus 1 Theile reiner Schwefelsäure und 10 Theilen absolutem Alkohol bis zur Herstellung einer neutralen Lösung eingetragen wird. Erwärmung ist sowohl bei der Herstellung der Mischung von Schwefelsäure und Alkohol, als bei der Neutralisation zu vermeiden. Die klare Lösung wird in einem gut verschliessbarem, cylindrischem Gefässe mit dem vierfachen Volum Aether überschichtet, an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen. Wird eine ätherische Atropinlösung tropfenweise in die Mischung von Schwefelsäure und Alkohol bis zur Neutralisation eingetragen, so erhält man gleichfalls das Atropinsulfat auskrystallisirt.

Eigenschaften. Das Atropinsulfat bildet ein weisses krystallinisches Pulver oder zu Conglomeraten vereinigte nadelförmige Kryställchen, die sich in weniger als der gleichen Menge Wasser, in der dreifachen Menge 90 procentigem Weingeist, viel leichter noch in absolutem Alkohol lösen, in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff kaum löslich sind. Die wässerige Lösung besitzt einen bitteren, anhaltend kratzenden Geschmack.

Die wässerige Lösung (1 : 60) des Atropinsulfats wird durch Ammoniak und durch kohlensaures Ammoniak nicht gefällt, wohl aber durch Kalium- oder Natriumhydroxyd. Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Kaliumdichromat wirken auf Atropinsulfatlösung nicht fällend. Gerbsäure erzeugt einen geringen, im Ueberschusse löslichen Niederschlag. Rein wässerige Lösungen des freien Atropins erzeugen mit Quecksilberchloridlösung, mit Kalium-Quecksilberjodid oder Bromid Trübungen.

Als Reactionen, durch welche die Identität des Atropins auch in seinen Salzen nachzuweisen ist, gibt die Pharmacopoe (vergl. Bd. III, pag. 37) die Vitali'sche Reaction an, die darin besteht, dass eine Spur Atropin oder eines Atropinsalzes in einem Porzellanschälchen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure verdampft wird. Der gelbliche Rückstand nimmt nach dem Befeuchten mit alkoholischer Kalilauge eine intensiv violette Färbung an. Das Homatropin gibt diese Färbung nicht, wohl aber das Hyoscyamin und Hyoscin. Reactionen.

Die gleichfalls von der Pharmacopoe vorgeschriebene Reaction mit Schwefelsäure, Wasser und nachfolgendem Zusatze von übermangansaurem Kalium (auch Kaliumdichromat kann benützt werden) ist bei genauer Ausführung charakteristisch durch das Auftreten des anfänglich an Schlehen und Spiraea, dann an Bittermandelöl erinnernden Geruches; auch diese Reaction wird mit Hyoscyamin und Hyoscin erhalten. Wird 1 Milligramm Atropin in 1 Cubikcentimeter 90procentigen Alkohols gelöst und mit 2 Cubikcentimer 5procentiger Quecksilberchloridlösung in 50 procentigem Alkohol gelinde erwärmt, so scheidet sich Quecksilberoxyd aus. Hyoscyamin verhält sich auch zu diesem Reagens ähnlich.

Die Reinheit des Atropinsulfats ergibt sich zunächst durch die klare und neutrale Löslichkeit in Alkohol und Wasser; die wässerige Lösung soll im Verhältnisse von 1 : 60 durch Ammoniak nicht getrübt werden (Belladonnin und andere fremde Basen). Concentrirte Schwefelsäure soll bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Lösung geben, die auch auf Zusatz von Salpetersäure beständig bleibt. Die ungleiche, mydriatische Wirkung der Handelswaare ist auf Beimengungen an Tropinsulfat, Belladonninsulfat und noch anderer in der Belladonna enthaltenen Basen zurückzuführen, weshalb zur Darstellung des Atropinsulfats nur bei 115—115·5° schmelzendes, farblose, spiessige Krystalle bildendes Atropin verwendet werden soll, wodurch das bei 63° schmelzende Tropin, das aus dem Hyoscin durch Spaltung erzeugte Pseudotropin, das bei 106° schmilzt, und auch das Belladonnin, falls es eine selbstständige Base sein sollte, ausgeschlossen werden. Reinheitsproben.

Das Hyoscyamin wird in ähnlicher Weise wie das Atropin aus dem Bilsenkrautsamen dargestellt. Es unterscheidet sich vom Atropin durch den Schmelzpunkt, der bei 108·5° liegt, durch das geringere Krystallisationsvermögen, durch die grössere Löslichkeit in Wasser, verdünntem Alkohol und in Aether. Es wird in gleicher Weise, wie das Atropin, in Tropin und Tropasäure gespalten. Das mit Goldchlorid gebildete Doppelsalz wird beim Kochen nicht weich, wie das entsprechende Atropinsalz, ist stark glänzend, lichtbeständig, und verwandelt sich beim Erhitzen, sowie bei mehrstündigem Stehen in alkoholischer Lösung in Atropin. Hyoscyamin.

Das Hyoscin ist neben Hyoscyamin in den Samen und Blättern von Hyoscyamus niger etc. enthalten, nicht krystallisirbar, und wird aus den Mutterlaugen durch Herstellung eines Golddoppelsalzes, das in Wasser schwerer als das Hyoscyamingoldchlorid löslich ist und in gut ausgebildeten Prismen krystallisirt, gewonnen. Das Hyoscin wird aus ätherischer Lösung krystallisirt erhalten. Es stimmt in seinem Verhalten mit den ihm isomeren Basen überein, gibt aber bei der Spaltung mit Salzsäure oder Barytwasser neben Tropasäure Pseudotropin, $C_{18}H_{15}NO$, das sich vom Tropin durch den Schmelzpunkt 106°, und den Siedepunkt 143° (Tropin siedet bei 130°), und in der Krystallform einiger seiner Verbindungen unterscheidet. Hyoscin.

Chinabasen.

Die Rinden verschiedener Cinchona-Arten (vgl. den betreffenden Artikel, Bd. II) enthalten eine Anzahl organischer Basen, die voneinander in ihrer Zusammensetzung zum Theile gar nicht abweichen, zum Theile aber eine Abweichung zeigen, insgesammt jedoch 2 Stickstoffatome (nur Cinchotin, Hydrocinchonin machen eine Ausnahme) enthalten. Die wichtigste von diesen Basen, die quantitativ in den Rinden vorwiegt, ist das Chinin, welches in Verbindung mit Chinagerbsäure und Chinasäure in den Rinden verschiedener Cinchona-Arten in wechselnden Mengen vorkommt. Die südamerikanischen Chinarinden enthalten zwischen 2—5 Procent, selten mehr, die javanischen dagegen bis 13 Procente Chinin. Es gibt aber auch Chinarinden, in welchen die Alkaloide fehlen. Neben Chinin ist am häufigsten Cinchonin, in einigen Rinden sogar vorherrschend vorhanden. Weniger häufig findet sich das Cinchonidin, und noch beschränkter ist das Vorkommen von Chinidin, Chinamin und anderen Basen.

Chinin. Das **Chinin**, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$, Moleculargewicht 378, wird aus dem schwefelsauren Chinin dargestellt, indem man dessen, mit Hilfe einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure in 40 Theilen Wasser erhaltene Lösung mit Ammoniak versetzt. Der dadurch erhaltene amorphe Niederschlag von wasserfreiem Chinin wird nach kurzer Zeit in das krystallinische Hydrat verwandelt, das durch Waschen mit kaltem Wasser von Ammoniaksalz zu befreien und im Dunkeln bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur zu trocknen ist.

Eigenschaften. Das 3 Molecüle Wasser haltende Chinin (man nennt es auch Chininhydrat) bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, das an der Luft verwittert, alkalisch reagirt, bitter schmeckt. Aus kochendheiss gesättigten Lösungen, sowie beim Eindampfen von Chininlösungen bis zur Krystallhaut, scheidet sich wasserfreies Alkaloid ab, das auch aus Lösungen der wasserhältigen Base in starkem Alkohol, Aether, Benzol etc. mitunter im krystallinischen Zustande sich ausscheidet.

Das Chininhydrat verliert über Schwefelsäure 2 Molecüle Wasser, das dritte Molecül entweicht erst bei längerem Erhitzen bis 100°. Der Schmelzpunkt des Chininhydrats liegt bei 57°, der des wasserfreien Alkaloids bei 171·6°. Hievon abweichende Angaben erklären sich aus dem Umstande, dass je nach den besonderen Umständen der Fällung wechselnde Gemenge von amorphem und krystallinischem Chinin erhalten werden, welche die Verschiedenheit der Schmelzpunkte bedingen. Nach älteren Angaben liegt der Schmelzpunkt bei 177°.

Bei stärkerer Erhitzung gibt das Chinin einen braunen Theer unter Ausscheidung einer schwer verbrennlichen, blasigen Kohle.

Das Chininhydrat löst sich bei 15° in 1670 Theilen, das wasserfreie Chinin in 1960 Theilen Wasser; von kochendem Wasser sind 900 Theile zur Lösung erforderlich. Die Lösungen reagiren auf Lackmus nicht, auf Phenolphtaleïn alkalisch. Anwesenheit von Ammoniak erhöht, von Kalium- oder Natriumhydroxyd vermindert die Löslichkeit. In Alkohol, Aether, Chloroform ist besonders die wasserfreie Base leicht löslich, weniger in Benzol (1 : 200, in der Siedhitze 1 : 30) und in Glycerin. Die wässerige Lösung wird im Sonnenlichte gelblich gefärbt, trübt sich und scheidet allmälig rothbraune, in Alkohol und Aether unlösliche Flocken ab. Bei Anwesenheit von Sauerstoffsäuren oder sauren Salzen zeigen die wässerigen und alkoholischen Chininlösungen eine blaue Fluorescenz. Die Wasserstoffverbindungen der Halogene, auch Chlor-, Brom-, Jodmetalle etc. (die Quecksilberverbindungen ausgenommen) heben die Fluorescenz auf. In gleicher Weise wirken unterschwefligsaure, essigsaure und weinsaure Salze. Die Auflösungen des Chinins und seiner Salze drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links.

Verwandlungsproducte. Concentrirte Schwefelsäure löst das Chinin farblos oder mit blassgelblicher Farbe, beim Erwärmen färbt sich die Säure langsam braun. Ein erkaltetes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure veranlasst beim Eintragen

von Chinin die Bildung von Dinitrochinin, $C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_2 + H_2O$, das in Wasser und Aether schwer, in Alkohol und Säuren leicht löslich ist.

Unter dem Einflusse oxydirender Agentien entstehen aus dem Chinin verschiedene Verbindungen. Mit der 30fachen Menge Salpetersäure von 1·185 specifischem Gewichte so lange gekocht, bis Ammoniak keine Fällung mehr erzeugt, entsteht Cinchomeronsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$, die beim Glühen mit Kalk in Kohlenoxyd und Pyridin zerfällt. Chromsäure oxydirt das Chinin, beziehungsweise dessen Salze, unter anderen zu Chininsäure (Methyloxychinolincarbonsäure), $C_9H_5N(OCH_3)COOH$, deren alkoholische Lösung blau fluorescirt und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3$, durch Erhitzen mit Salzsäure auf 220—230° unter Abspaltung von Chlormethyl in Xantochinsäure (Oxichinolincarbonsäure), $C_9H_5N(OH)COOH$, übergeht. Wird Chinin (3 Theile) bei Eiskühlung und Gegenwart von Schwefelsäure mittelst Kaliumpermanganat (2 Theile) der Oxydation derart unterworfen, dass auf 1 Molecül Alkaloid 4 Atome Sauerstoff wirken, so zersetzt es sich in Ameisensäure und Chitonin, $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 4H_2O$, eine schwache, in Ammoniak oder kalkhältigem Wasser lösliche Base von neutraler Reaction, deren alkoholische und schwefelsaure Lösung blau fluorescirt und auch mit Chlorwasser und Ammoniak die, bei Chinin und Chinidin auftretende, Thalleiochinreaction gibt und mit der im Harn nach grossen Chiningaben auftretenden Base Dihydroxylchinin, $C_{20}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$ (?) identisch zu sein scheint. Bei der Einwirkung grösserer Mengen Permanganat (1 : 8) entstehen neben anderen Säuren auch Pyridintricarbonsäure und Oxalsäure.

Beim Erhitzen von Chinin mit Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·125 bis 140° spaltet sich Chlormethyl ab, und es entsteht Apochinin, $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$, rauchende Salzsäure gibt unter gleichen Umständen Hydrochlorapochinin, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2$.

Das Chinin ist eine tertiäre Aminbase und bildet mit den Jodüren von einatomigen Alkoholradicalen Verbindungen, die durch feuchtes Silberoxyd in die entsprechenden Hydroxyde verwandelt werden. Natronkalk und Kalihydrat zersetzen das Chinin unter Bildung von Chinolin. Bei der Kalischmelze erhält man eine grüne Färbung. Mit Glycerin auf 180° erhitzt, wird das Chinin in das isomere Chinicin verwandelt, eine starke Base, die in schwefelsaurer Lösung nicht fluorescirt, aber die Thalleiochinreaction gibt.

Chinidin, Conchinin, Cinchotin, Pytain, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Diese dem Chinin isomere Base findet sich in der Mehrzahl der zur Chininfabrication verwendeten Chinarinden, ist in den Mutterlaugen des Chininsulfats enthalten und geht, wenn von der Reingewinnung abgesehen ist, in das Chinoidin über, welch' letzteres auch das geeignetste Materiale für die Darstellung dieser Base ist. Chinidin.

Das Chinidin krystallisirt in vierseitigen monoclinen Prismen mit 1 Molecül Alkohol, der die Stelle des Krystallwassers vertritt, beim Liegen an der Luft zum Theile, vollständig bei 120° entweicht, ohne dass Schmelzung eintritt. Aus siedendem Wasser krystallisirt das Chinidin mit $1^1/_2$ Molecülen Wasser in zarten Blättchen, die an der Luft nicht verwittern. Das entwässerte Chinidin schmilzt bei 171·3°. Diese Base ist in Wasser schwerer als das Chinin löslich; sie erfordert bei 15° 2000, bei 100° 750 Theile; sie wird von 26 Theilen 80 procentigen Alkohols und in 22 Theilen Aether vom specifischen Gewichte 0·720 aufgelöst. In kochendem Alkohol (1 : 11) und in Chloroform ist sie leicht löslich. Die Lösung wirkt rechts polarisirend.

In seinem Verhalten zu chemischen Agentien ist das Chinidin dem Chinin sehr ähnlich. Es zeigt die starkblaue Fluorescenz in schwefelsaurer Lösung, gibt mit Ammoniak und Chlorwasser die Thalleiochinreaction, mit Oxydationsmitteln oder mit Salzsäure behandelt, dieselben oder ähnliche Zersetzungsproducte wie das Chinin. Die Salze des Chinidins stehen jedoch in ihren Eigenschaften den entsprechenden Chinchoninsalzen näher als den Chininsalzen.

Cinchonin.

Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Das Cinchonin ist ein steter Begleiter des Chinins und ist insbesondere in den braunen Chinarinden in erheblicherer Menge enthalten. Es scheidet sich dasselbe bei Darstellung des Chinins zum Theile aus dem heissen, alkoholischen Auszuge der Rohalkaloide in Krystallen aus, der grössere Theil bleibt in der Mutterlauge des Chininsulfats. Es bildet luftbeständige, monocline Nadeln oder Prismen, die bei 220° anfangen sich zu verflüchtigen und bei 252·8° schmelzen und sich zersetzen. Es ist in kaltem und siedendem Wasser nahezu gleich schwer löslich (1 : 3670 in kaltem, 1 : 2500 in heissem Wasser). Vom 90 procentigen Alkohol sind 100, von Aether 371, von Chloroform 280 Theile erforderlich. In Ammoniak, Aetzlaugen und in Petroleumäther ist es nahezu unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch, schmeckt bitter, fluorescirt, mit Schwefelsäure angesäuert, nicht, wirkt rechtspolarisirend, gibt mit Ammoniak und Chlorwasser keine grüne Färbung, ist lichtbeständiger als Chinin. Durch langes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden vier dem Cinchonin isomere Basen gebildet. Unter dem Einflusse von Salpetersäure und anderen Oxydationsmitteln werden analoge Zersetzungsproducte wie beim Chinin erhalten. Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert das Cinchonin Methylamin, Pyrrol und Basen der Chinolin- und der Pyridinreihe. Sowohl das Verhalten zu Aetzalkalien wie zu oxydirenden Agentien weisen darauf hin, dass auch im Cinchoninmolecüle ein Chinolin- und ein Pyridinkern enthalten ist. Die Salze des Cinchonins lösen sich im Allgemeinen leichter in Wasser als die entsprechenden Chininsalze: auch in Alkohol und meist auch in Chloroform sind sie leicht löslich.

Cinchonidin.

Das **Cinchonidin**, Conchinidin und α-Chinidin, Cinchovatin ist dem Cinchonin isomer, begleitet in den meisten Chinarinden das Chinin und bildet den Hauptheil der in der Cinchona lancifolia und Bogotachinarinde auftretenden Alkaloide. Es bildet grosse glänzende Prismen oder Blättchen, die bei 205° unter Bräunung schmelzen. Die Löslichkeit dieser Base wird verschieden angegeben: nach Hesse löst sie sich bei 13° in 1680, nach Skraup bei 11·5° in 5263 Theilen Wasser; in 16·3 Theilen Alkohol von 97 Procenten (in 21 Theilen von 98 Procenten); in 188 Theilen Aether vom specifischen Gewichte 0·720 (nach Skraup in 1053 Theilen absolutem Aether). In Chloroform löst es sich leicht. Die Lösungen reagiren alkalisch, schmecken bitter, wirken linkspolarisirend, fluoresciren nicht und werden auch durch Ammoniak und Chlor nicht grün gefärbt. Mit Glycerin auf 180° erhitzt, geht die Base wie das Cinchonin in amorphes Cinchonicin über. Gegen Agentien verhält es sich ähnlich dem Chinin und Cinchonin. Die Salze gleichen in vieler Beziehung denen des Chinins.

Unterscheidende Charaktere.

Vergleicht man die vier angeführten Basen in ihrem Verhalten untereinander, so ergibt sich, dass das Chinin und das Cinchonidin den polarisirten Lichtstrahl nach links, das Chinidin und Cinchonin nach rechts ablenken, die beiden ersteren Basen mit Weinsäure sehr schwer lösliche, die beiden letzten dagegen leicht lösliche Salze bilden. Dagegen zeigen die Lösungen von Chinin und Chinidin in Sauerstoffsäuren blaue Fluorescenz und geben die Thalleiochinreaction, wogegen Cinchonin und Cinchonidin in beiden Fällen sich negativ verhalten. Chinin löst sich in Aether leicht, Chinidin schwer, Cinchonidin noch schwerer und Cinchonin sehr schwer auf. Umgekehrt verhalten sich die Sulfate dieser vier Basen in Rücksicht ihrer Löslichkeit in Wasser. Chinidin und Cinchonin unterscheiden sich auch in Rücksicht der Löslichkeit ihrer Verbindungen mit Jodwasserstoff; das Chinidin bildet ein in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches, das Cinchonin ein leicht lösliches Hydrojodid.

Reactionen des Chinins.

Als Reactionen des Chinins sind nebst der Fluorescenz der sauren Lösungen noch folgende hervorzuheben. Trockenes Chlorgas färbt das Chinin carminroth und führt es allmälig in eine in Wasser lösliche Verbindung über. Fügt man zu der wässerigen Lösung des Chinins oder eines seiner Salze etwa $^1/_5$ Volum starken Chlorwassers und tropft alsdann überschüssiges Ammoniak zu, so nimmt die Mischung eine intensiv grüne Färbung an, T a l l e i o c h i n r e a c t i o n. Neutralisirt man die grüne Lösung vorsichtig mit einer Säure, so nimmt sie eine blaue, bei Uebersättigung aber mit der Säure eine violette bis feuerrothe Färbung an. Die

Thalleiochinreaction kann auch ganz zuverlässig derart vorgenommen werden, dass man Chinin mit sehr wenig chlorsaurem Kalium und 1—2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure an der Wandung eines Proberohres ausbreitet und dann Ammoniak zufliessen lässt.

Setzt man einer mit Chlorwasser gemischten Chininlösung etwas Ferrocyankaliumlösung und dann Ammoniak zu, so entwickelt sich eine dunkelrothe Färbung.

Lässt man zu einer chininhältigen Lösung etwas Bromdampf treten und setzt nach raschem Schütteln Ammoniak oder Boraxlösung zu, so färbt sich die Flüssigkeit auch noch bei grosser Verdünnung schön blaugrün. Zuviel und auch zuwenig Bromdampf hindert das Zustandekommen der Reaction. Fügt man zu der mit etwas Bromwasser versetzten Chininsalzlösung etwas Quecksilbercyanid und dann Calciumcarbonat, so tritt bei 500·000facher Verdünnung eine Rothfärbung ein. Chinidinsalze geben die gleiche Thalleiochinreaction. Die Anwesenheit von Morphin verhindert durch die eintretende braunrothe Färbung die Chininreaction. Sulfocyansaures Kalium sowie Kaliumdichromat erzeugen in Chininlösungen keine Fällung. (Ueber weitere Reactionen vergl. pag. 123).

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Chinarinden kommen verschiedene Methoden in Anwendung, bei welchen entweder auf die Ermittlung des Gesammtgehaltes der Alkaloide oder nur der in Aether löslichen vorwiegend Bedacht genommen ist. **Alkaloidbestimmung in den Chinarinden.**

Bei der von der Pharmacopoe gegebenen Vorschrift (Bd. III, pag. 57) werden die in Aether löslicheren Alkaloide der Gewichtsbestimmung zugeführt. Es sollen nur Chinarinden zur arzneilichen Verwendung kommen, die bei dieser Prüfungsmethode mindestens 3·5 Procente Alkaloide ergeben. Bei Prüfung der Chinarinden auf ihren Alkaloidgehalt empfiehlt es sich vorerst, durch einen Vorversuch zu ermitteln, ob sie überhaupt China-Alkaloide enthalten. Erhitzt man einige Splitter derselben in einem horizontal gehaltenen engen Glasrohre, so entwickeln sich bei ihrer Gegenwart schön carminrothe Dämpfe, die an den kälteren Stellen der Proberöhre zu einem rothen Theer verdichtet werden.

Nach Vorschrift der deutschen Pharmacopoe sollen 20 Gramme einer Durchschnittsprobe entnommenen, feinst gepulverten Rinde mit 10 Grammen Ammoniak, 20 Grammen 90 procentigem Weingeist und 170 Grammen Aether, öfters geschüttelt, 24 Stunden stehen, dann 120 Gramme der Lösung klar abgegossen, mit 3 Cubikcentimeter Normalsalzsäure versetzt, der Aether durch Verdunsten oder Abdestilliren entfernt und der Rückstand, wenn nöthig, mit Salzsäure angesäuert werden. Hierauf wird die abfiltrirte Flüssigkeit in der Kälte mit 3·5 Cubikcentimeter der volumetrischen Kalilösung vermischt. Haben sich die Alkaloide abgesetzt, so ist der überstehenden klaren Lösung noch soviel Kalilauge zuzutröpfeln, bis dass kein weiterer Niederschlag entsteht. Schliesslich sind die Niederschläge auf einem Filter zu sammeln, mit wenig kaltem Wasser zu waschen, bis die ablaufenden Tropfen an der Oberfläche einer kalt gesättigten, schwefelsauren Chininlösung keine Trübung mehr erzeugen, dann nach dem Abtropfen zwischen Filterpapier abzupressen und an der Luft insoweit zu trocknen, dass sie, auf ein Uhrschälchen gebracht, über Schwefelsäure und zuletzt bei 100° vollständig ausgetrocknet werden können. Die Ausbeute soll nicht weniger als 0·42 Gramme betragen. Eine Probe davon soll, in 300 Theilen Wasser gekocht, beim Erkalten aus dem Filtrate Chininflocken abscheiden, dieses aber sich nach Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak grün färben.

Um die Gesammtmenge der Alkaloide zu ermitteln, werden 10 Gramme aus einer Durchschnittsprobe bereiteten, feinen Rindenpulvers mit der gleichen Menge Calciumhydroxyd gemischt; das mit Wasser durchfeuchtete Gemisch wird sodann bei mässiger Wärme ausgetrocknet und in einem Extractionsapparate 2—3 Stunden mit Chloroform vollständig ausgezogen. Die Chloroformlösung lässt man verdunsten, der dabei erhaltene Rückstand wird in einer abgemessenen Menge zehntelnormaler Salzsäurelösung aufgenommen, die durch ein kleines Filter filtrirte Lösung wird nach sorgfältigem Nachwaschen mit Wasser durch Hundertstelnormal-Kalilauge unter Anwen-

dung von Phonalphtaleïn als Indicator zurücktitrirt. Aus der verbrauchten Anzahl von Cubikcentimetern der Hundertstelnormal-Kalilauge ergibt sich im Entgegenhalt zu der Menge Cubikcentimeter, welche zum Neutralisiren der angewendeten Menge Salzsäure für sich erforderlich ist, die Anzahl Cubikcentimeter Salzsäure, welche durch die in der Probe vorhandenen Alkaloide neutralisirt wurden. 1 Cubikcentimeter zehntelnormaler Salzsäure entspricht 0·0309 Grammen China-Alkaloiden (dem Mittelwerthe von Chinin und Cinchonin, $\frac{324 + 294}{2}$).

Chininsalze. Das Chinin verbindet sich mit einbasischen Säuren nach zwei Verhältnissen zu wohl charakterisirten, meist krystallisirten Salzen. Gewöhnlich wird das Chinin als einsäurige Base aufgefasst und demnach die Verbindung mit 1 Molecül einer einbasischen Säure als neutrales, mit 2 Molecülen der einbasischen Säure als saures Salz aufgefasst; desgleichen gelten Verbindungen mit mehrbasischen Säuren, in welchen nur 1 Molecül Chinin enthalten ist, als saure. Die Pharmacopoe betrachtet das Chinin als zweisäurige Base, wornach die Verbindung von gleichen Molecülen Schwefelsäure und Chinin als Chininum sulfuricum neutrum, die Verbindung aber von 2 Molecülen Chinin mit 1 Molecül Schwefelsäure als Chininum sulfuricum basicum bezeichnet wird. Um jedoch bei der Dispensirung jedem Zweifel zu begegnen, wurden als Hauptbenennungen die Ausdrücke Chininum bisulfuricum und sulfuricum gewählt.

Die gewöhnlich für neutral angesehenen Chininsalze sind im Wasser schwer, die sogenannten sauren dagegen leicht löslich. Aus den Lösungen der Chininsalze wird die Base durch Ammoniak, Kali- und Natronlauge, auch durch die Alkalicarbonate, in weissen, käsigen, allmälig krystallinisch werdenden Flocken abgeschieden. Ammoniak im Ueberschusse zugesetzt, löst das Chinin wieder auf.

Chininum sulfuricum. Schwefelsaures Chinin. $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 8H_2O$. Moleculargewicht 890.

Chininum sulfuricum basicum, Pharm. Austr. (alias neutrum). Chininsulfat. Dichininsulfat.

Gewinnung. Wie bereits erwähnt, sind die Alkaloide in den Chinarinden an Säuren, insbesondere an die Chinagerbsäure, gebunden und können durch Behandeln mit Wasser, in welchem diese Verbindungen schwer löslich sind, nicht vortheilhaft ausgezogen werden. Zur Gewinnung der arzneilich werthvolleren Chinabasen wird daher die Rinde, fein gepulvert, entweder mit schwefelsäurehältigem Wasser behandelt oder aber — und dies gegenwärtig allgemeiner — mit Calciumhydroxyd innig gemischt und das Gemisch in eigenen Extractionsapparaten mit heissem Alkohol ausgezogen. Von den erhaltenen Flüssigkeiten wird der Alkohol abdestillirt, hierauf die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und mit Thierkohle entfärbt. Aus den entfärbten Lösungen werden die Alkaloide mit Natronlauge gefällt, der erhaltene, ausgewaschene und abgepresste Niederschlag in verdünntem, heissen Alkohol gelöst. Die Lösung bleibt behufs Ausscheidung der schwerer löslichen Basen, des Cinchonins und Cinchonidins einige Zeit stehen, die von den abgeschiedenen Krystallen getrennte Flüssigkeit wird zuerst mit Schwefelsäure nahezu neutralisirt, dann durch Destillation vom Alkohol befreit. Beim Erkalten scheidet sich der grössere Theil des Chinins als Sulfat aus, während die leichter löslichen Sulfate des Chinidins, Cinchonins, Cinchonidins etc. mit wenig Chininsulfat in Lösung bleiben. Behufs weiterer Reinigung wird das Chininsulfat in schwach angesäuertem, kochendem Wasser gelöst, wo nöthig, mit Thierkohle wieder entfärbt und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Eigenschaften. Das Chininsulfat bildet, wie es von den Fabriken in den Verkehr kommt, weisse, lockere, seidenglänzende Nadeln, seltener gut ausgebildete, monocline Prismen, die eine grosse Neigung zur Verwitterung haben, weshalb auch der Wassergehalt der Handelswaare nicht der theoretischen Menge — 16·18 Procent — entspricht,

sondern gewöhnlich nur 15·3 Procente beträgt, entsprechend dem Salze der Formel $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2SO_4H_2 + 15H_2O$. Beim Aufbewahren über Schwefelsäure oder in trockener Luft verliert das Salz 12·6 Procente = 6 Molecüle Wasser. Ein solches, nur mehr 2 Molecüle Krystallwasser enthaltendes Salz wird auch erhalten, wenn man das lufttrockene Salz aus concentrirtem Weingeist umkrystallisirt. Bei 100° verliert das Chininsulfat sein Krystallwasser vollständig, nimmt aber beim Liegen an der Luft 4·6 Procente Wasser wieder auf. Das wasserfreie Salz lässt sich aus Chloroform umkrystallisiren. Beim Erhitzen über 150° erfolgt Zersetzung unter Entwicklung eines rothen Dampfes. Im Sonnenlicht färbt sich das Chininsulfat gelb bis braun.

Ein Theil des mit 8 Molecülen Wasser krystallisirten Salzes erfordert bei 15° 800 Theile, in der Siedehitze 25 Theile Wassers, 100 Theile 90procentigen Alkohols, bei Siedehitze 6 Theile zur Lösung. Die Lösung zeigt keine Fluorescenz, diese aber tritt sofort auf, wenn ihr ein Tropfen Schwefelsäure zugesetzt wird. In alkoholfreiem Chloroform und in Aether ist das Chininsulfat fast unlöslich, in 10 Theilen einer Mischung von 1 Volum absolutem Alkohol und 2 Volumen Chloroform löst sich jedoch 1 Theil des wasserhältigen Sulfats auf. 40 Theile Glycerin nehmen bei 15° 1 Theil Sulfat auf. Die Lösungen in Wasser oder Weingeist reagiren neutral, schmecken bitter, lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.

Wird Chininsulfat in heissem Alkohol, dem man eben so viel verdünnte Schwefelsäure zugesetzt hat, als zur Bildung von saurem Chininsulfat erforderlich ist, gelöst und mit Jodtinctur (1 : 10) versetzt, so scheiden sich grüne, metallglänzende Blättchen von schwefelsaurem Jodchinin, Herapathit, ab, welche aus $4(C_{20}H_{24}N_2O_2) + 2HJ + 4J + 3H_2O$ bestehen, die in kaltem Wasser und Weingeist fast unlöslich sind und auch von siedendem Wasser 1000 Theile, von heissem Alkohol von 90 Procenten 50 Theile erfordern, durch Ammoniak, Aetzalkalien, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff zersetzt werden und ihrer constanten Zusammensetzung, Krystallisationsfähigkeit und geringen Löslichkeit wegen zur quantitativen Bestimmung des Chinins benützt werden, da die entsprechenden Jodverbindungen der anderen Chinabasen leicht löslich sind.

Prüfung auf fremde Beimengungen;

Bei Prüfung des Chininsulfats auf seine Reinheit (vergl. Bd. III, pag. 51) ist einerseits auf fremde, mitunter absichtlich zugesetzte oder in Folge Verwechslung beigemengte Substanzen, anderseits auf den Gehalt an Nebenbasen Rücksicht zu nehmen.

Die gute Beschaffenheit des Präparates ergibt sich schon an seinem äusseren Aussehen, der rein weissen Farbe, der zarten, wollig lockeren Krystallmasse, der neutralen Reaction etc. Die Ermittlung des Gewichtsverlustes, welchen das Chininsulfat bei 100° erleidet und der nicht über 16, aber auch nicht unter 13 Procente betragen soll, gibt schon Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Reinheit. Wird das entwässerte Salz mit dem dreissigfachen Gewichte siedenden Wassers behandelt, so soll es sich vollkommen klar lösen, ohne dass Fetttropfen auf der Oberfläche — Stearinsäure — erscheinen, nach dem Erkalten aber nahezu die ganze Menge des zur Probe verwendeten Salzes wieder unlöslich abscheiden. Die von den Krystallen abgeschiedene Lösung soll einerseits nach Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure fluoresciren, anderseits beim Verdampfen nur einen sehr geringen Rückstand lassen. Wird 1 Gramm des Chininsulfats mit 10 Grammen einer Mischung von Alkohol und Chloroform (1 : 2) bis 50° erwärmt, so soll völlige Lösung erfolgen, die auch nach dem Erkalten auf die gewöhnliche Temperatur klar bleibt, während fremde, anorganische wie organische, Beimengungen — Salze, Zucker, Salicin etc. — ungelöst zurückbleiben. Eisenchlorid darf in der wässerigen Lösung keine violette Färbung — Salicylsäure — erzeugen; concentrirte Schwefelsäure und auch Salpetersäure dürfen, mit dem trockenen Sulfat in Berührung gebracht, keine Farbenänderungen hervorrufen.

auf die Nebenalkaloide. Zur Prüfung des Chininsulfats auf Nebenalkaloide sind zahlreiche Methoden empfohlen worden. Keine derselben ermöglicht jedoch den untrüglichen und zuverlässigen Nachweis von Nebenalkaloiden in Mengen, die wenige Zehntelprocente betragen, und werden die Ergebnisse durch das gleichzeitige Vorhandensein mehrerer Alkaloide nebeneinander beeinflusst, so dass der Nachweis bis zu 3 Procenten und selbst darüber mitunter unsicher wird.

Im Nachstehenden wird die sogenannte Ammoniakprobe, wie sie nunmehr von Kerner und Weller zur Ausführung kommen soll, besprochen. Sie ist nach den älteren Angaben in die deutsche und ungarische Pharmacopoe, von der österreichischen Pharmacopoe in neuerer Vorschrift aufgenommen worden und darf als die zweckentsprechendste bezeichnet werden.

Das Verfahren gründet sich auf die geringe Löslichkeit des Chininsulfats in Wasser und die relativ leichte Löslichkeit der aus den Lösungen ihrer Salze abgeschiedenen Base in Ammoniak. Dagegen sind die Sulfate des Chinidins, Cinchonins, Cinchonidins und Hydrochinins (das in seiner Zusammensetzung vom Chinin sich nur durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet) leichter in Wasser, schwerer dagegen als freie Basen in Ammoniak löslich. Damit das Verfahren zu verlässlichen Ergebnissen führe, ist zunächst darauf Bedacht zu nehmen, dass die Sulfate der genannten Chinabasen aus gemeinschaftlichen Lösungen nach Art isomorpher Salze zusammen krystallisiren und daher beim Behandeln mit Wasser nicht genau im Verhältnisse ihrer Löslichkeit aufgenommen werden, vielmehr zum Theile beim Chininsulfat zurückbleiben und daher beim Lösen in Ammoniak von diesem grössere Mengen beanspruchen. Um diesen Fehler zu vermeiden, wäre das bei 100° getrocknete Präparat zu verwenden, wobei die Verbindungen der Sulfate getrennt werden; statt dessen kann auch das bei 40—50° verwitterte Salz benützt werden, wenn man dasselbe mit heissem Wasser behandelt. Kerner und Weller haben daher ihre Methode dahin modificirt, dass sie 2 Gramme des verwitterten Chininsulfats in einem Becherglase mit 20 Cubikcentimeter destillirten Wassers übergiessen und dasselbe in einem auf 60—65° erwärmten Wasserbade unter häufigem Umrühren während einer halben Stunde stehen lassen. Hierauf ist das Glas in ein Wasserbad zu stellen, welches genau die Temperatur von 15° besitzt, und unter häufigem Schütteln, um die Entstehung übersättigter Lösungen zu verhindern, 2 Stunden daselbst zu belassen. Hierauf wird filtrirt, wobei darauf zu sehen ist, dass während desselben die Temperatur bei 15° erhalten bleibe. Zum Filter soll schwedisches Filtrirpapier verwendet werden, dessen Durchmesser 7 Centimeter betragen soll. Von dem abgelaufenen Filtrat sind 5 Cubikcentimeter in ein trockenes Probeglas zu bringen, worauf aus einer Burette 10procentige Ammoniaklösung, welche zuvor ebenfalls auf 15° abgekühlt sein muss, zugesetzt wird, bis der anfänglich entstandene Niederschlag sich wieder vollkommen klar gelöst hat. 5 Cubikcentimeter einer gesättigten Lösung von reinem Chininsulfat erfordern 3·5 Cubikcentimeter Ammoniak; gute Handelssorten erfordern unter sonst gleichen Bedingungen nicht mehr als 4 Cubikcentimeter, dagegen erfordert Chinidinsulfat 77, Cinchonidinsulfat 62·5, Cinchoninsulfat gar 1500 Cubikcentimeter des 10procentigen Ammoniaks zur Erzielung einer klaren Mischung. Kerner und Weller theilen mit, dass für krystallisirte Verbindungen von reinem Chininsulfat mit circa 4 Procenten Cinchonidinsulfat rund 4, mit 7 Procenten 6 Cubikcentimeter Ammoniak verbraucht werden, und glauben, dass für das Handelschininsulfat in Folge des Gehaltes von Hydrochininsulfat 1·5—2 Cubikcentimeter mehr verbraucht werden, als dessen Cinchonidingehalt erforden würde. Sonach würde ein Chininsulfat mit 4 Procenten Cinchonidinsulfat bei gewöhnlichem Gehalt an Hydrochininsulfat etwa 6 Cubikcentimeter, ein solches mit 7 Procenten 8 Cubikcentimeter Ammoniak verbrauchen. Da die Pharmacopoe das Maximum des Ammoniakverbrauches auf 7·5 Cubikcentimeter normirt, so wird damit an Nebenalkaloiden ein Gehalt von nahezu 7 Procenten geduldet, eine Forderung, der jede gute Handelssorte zu genügen vermag. Die in früherer Zeit gebrauchte Liebig'sche Chininprobe ermöglicht

nur einen scharfen Nachweis von Cinchonin, wogegen Cinchonidin erst bei einer Menge von 10, Chinidin bei einer Menge von 5 Procenten angezeigt werden.

Eine Beimengung von freien Chinabasen würde sich bei Herstellung einer heissen wässerigen Lösung einerseits an der stark alkalischen Reaction, anderseits an dem ungelösten Rückstande zu erkennen geben. Derartige absichtliche Beimengungen dürften jedoch nur mit Cinchonin vorgenommen werden.

Auf Chinidinsulfat kann speciell in dem wässerigen Auszuge, der behufs Nachweisung von Nebenbasen überhaupt hergestellt wird, geprüft werden. Setzt man demselben einige Tropfen gesättigter weingeistiger Jodkaliumlösung zu, so scheidet sich körniges Hydrojodchinin ab, welches erst in 1250 Theilen Wasser sich löst.

Chinidin- und Cinchoninsulfat lassen sich gemeinschaftlich vom Chininsulfat trennen, wenn das bei 100° entwässerte, trockene Präparat mit alkoholfreiem Chloroform geschüttelt und dann das Filtrat verdampft wird. Chininsulfat lässt, weil es von Chloroform nur sehr wenig gelöst wird, nur einen sehr geringen, und zwar krystallinischen Rückstand, wogegen das Chinidin- und Cinchoninsulfat, als leichter löslich, einen erheblichen amorphen Rückstand hinterlassen. Das Cinchonidinsulfat ist noch schwerer in Chloroform löslich, als das Chininsulfat, bleibt also in dem ungelösten Rückstande; schüttelt man diesen mit Wasser (1 : 10) und gibt man zu 5 Cubikcentimeter des Filtrats Ammoniak, so werden mehr als 7 Cubikcentimeter Ammoniak erforderlich sein, um eine klare Mischung zu erhalten.

Chininum bisulfuricum. Saures schwefelsaures Chinin.

$C_{20}H_{24}N_2O_2$, $H_2SO_4 + 7\,H_2O$. Moleculargewicht 548.

Chininum sulfuricum neutrum. Monochininsulfat. Chininbisulfat.

Zur Darstellung dieses Salzes werden 10 Theile Chininsulfat bei 50—60° in 50 Theilen Wasser gelöst, mit 7 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt und über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen.

Dieses Chininsulfat bildet ansehnliche, rhombische Prismen, die schon bei 25° ihre Durchsichtigkeit verlieren, sauer reagiren, bitter schmecken. Beim Aufbewahren über Schwefelsäure verliert das Salz 6 Molecüle Wasser, das siebente entweicht erst bei 100°. Mit 11 Theilen Wasser bei 13° und mit 32 Theilen Alkohol von 90 Procenten gibt es stark blau fluorescirende Lösungen von saurer Reaction. Dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird die wässerige Lösung sehr allmälig braun gefärbt und in Chinicinsalz verwandelt. Diese Umwandlung erfolgt gleichfalls, wenn das getrocknete Salz einer Temperatur von 135° ausgesetzt wird. Darüber hinaus erhitzt, wird das Chininbisulfat gelb, dann roth und verkohlt unter Entwicklung schön rother Dämpfe. Wird die Auflösung des Chininbisulfats in heissem Weingeist mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so erhält man beim Erkalten eine Gallerte, die, zwischen Fliesspapier getrocknet, sich allmälig in Kryställchen der Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2, 2\,(H_2SO_4) + 5\,H_2O$ verwandelt, die sonach als übersaures Salz aufzufassen ist.

Bei Prüfung dieses Salzes (vergl. Bd. III, pag. 49) ist neben dem physikalischen und chemischen Verhalten desselben im Allgemeinen insbesondere darauf zu sehen, dass das unverwitterte Präparat nahezu 23 Procente Wasser beim Trocknen verliert. Die Prüfung auf Nebenbasen wird zweckmässiger derart vorgenommen, dass man eine Probe zunächst mit der Hälfte ihres Gewichts Ammoniak durchfeuchtet, dann im Wasserbade eintrocknet und das so entstandene, neutrale Salz in gleicher Weise prüft, wie für das Chininsulfat angegeben wurde. Das gebildete Ammoniumsulfat beeinflusst die Prüfung nicht.

Chininum ferrocitricum. Citronsaures Eisenchinin. Eisenchinincitrat.

Für dieses Präparat gibt die Pharmacopoe eine Bereitungsvorschrift, die mit der in der deutschen Pharmacopoe enthaltenen übereinstimmt. Durch das Auflösen

von Eisen in Citronsäure entsteht anfänglich das schwer lösliche Eisenoxydulcitrat, weshalb, um die Lösung des Eisencitrats zu ermöglichen, die grössere Wassermenge vorgeschrieben wird; durch die längere Zeit, welche zur Lösung des Eisens und dann zum Verdampfen bis zum Syrup erforderlich ist, geht das Ferrocitrat in Folge Aufnahme von Sauerstoff theilweise in Ferricitrat über, das in Wasser sehr leicht löslich ist und durch Alkalien keine Ausscheidung von Eisenhydroxyd erfährt, weshalb auch das nachträglich zugesetzte Chinin keine Fällung bewirkt, wiewohl die angewendete Menge Citronsäure nichts weniger als ausreicht, neutrale Salze mit Eisen und Chinin zu bilden. 60 Gramme Citronsäure lösen 24 Gramme Eisen und bilden 83·2 Gramme Ferrocitrat. Für die Bildung von Chinincitrat bleibt sonach keine Citronsäure verfügbar, weshalb die Zusammensetzung des Präparates sich als ein basisches Citrat des Eisenoxyduloxyds und des Chinins mit einem Gehalte von nahe 10 Procent wasserfreiem Chinin darstellt.

Dasselbe stellt eine glänzende, durchscheinende, rothbraune, blättchenförmige Masse dar, die sich in Wasser in jedem Verhältnisse löst, in Alkohol sehr wenig löslich ist, einen eisenartigen und zugleich bitteren Geschmack besitzt. Wird die wässerige Lösung mit Natronlösung bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und dann mit Aether geschüttelt, so geht in diesen das Chinin über, welches nach dem Verdunsten des Lösungsmittels sich durch seine charakteristischen Reactionen zu erkennen gibt; im wässerigen, von der ätherischen Lösung getrennten Rückstande lässt sich das Eisen und die Citronsäure nachweisen.

Das Präparat muss, vor dem Lichte geschützt, aufbewahrt werden.

Chininum hydrochloricum. Salzsaures Chinin. $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $HCl + 2H_2O$. Moleculargewicht 396·5.
Chininum muriaticum. Chininhydrochlorid.

Diese Verbindung wird durch Wechselzersetzung von Chininsulfat (100 Theile) mit Baryumchlorid (27·4 Theile) oder durch Neutralisation des reinen Chinins mit verdünnter Salzsäure erhalten.

Das salzsaure Chinin bildet lange, weisse, häufig zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln, die in gelinder Wärme verwittern, bei 15° sich in 34 Theilen, in der Siedehitze im gleichen Theile Wasser und in 3 Theilen 90procentigem Alkohol zu einer neutralen, intensiv bitter schmeckenden, nicht fluorescirenden Flüssigkeit lösen: auch auf Zusatz von Säuren tritt nur bei starker Verdünnung Fluorescenz auf, die jedoch auf Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet. Das entwässerte Salz wird bei 15° schon von dem gleichen Gewichte Chloroform gelöst. Am Sonnenlichte wird das Hydrochlorid des Chinins leichter und stärker als das Sulfat braun, ungeachtet letzteres 10 Procente weniger Chinin enthält.

Bei der Prüfung dieses Präparates (vergl. Bd. III, pag. 61) ist zu beachten, dass in neutraler Lösung das salpetersaure Silber mit dem Chinin eine in 300 Theilen Wasser lösliche Verbindung bildet, und dass daher eine Auflösung von salzsaurem Chinin in etwa 100 Theilen Wasser, mit Zehntelnormal-Silberlösung versetzt, keine Fällung, höchstens eine leichte Trübung gibt, erst nach Zusatz von Salpetersäure erfolgt die Ausscheidung von Chlorsilber.

Behufs Prüfung des Präparates auf Nebenbasen bringt man 2 Gramme desselben in eine erwärmte Reibschale, löst bei 60° in 20 Cubikcentimeter Wasser, fügt dann 1 Gramm unverwittertes Natriumsulfat zu und verreibt den Krystallbrei; nach dem Erkalten stellt man die Reibschale in ein Wasserbad von 15°, filtrirt nach einer halben Stunde durch ein kleines, trockenes Filter und prüft dann 5 Cubikcentimeter nach der bei Chininum sulfuricum näher erörterten Methode von Kerner.

Schüttelt man 0·2 Gramme des Präparates mit 5 Cubikcentimeter Wasser unter Zugabe von 3 Cubikcentimeter alkoholfreiem Aether und 5 Tropfen Ammoniak, so darf das in geschlossener Proberöhre befindliche Gemisch nach 12stündigem Stehen bei einer Temperatur von 10—15° keine Krystalle ausscheiden.

Wegen vorgekommener Verwechslungen mit Morphinhydrochlorid ist speciell auch auf diese Base zu reagiren. Die Pharmacopoe verlangt, dass das Präparat mit Salpetersäure oder mit Eisenchlorid durchaus keine Färbung hervorbringen darf. Setzt man einer warmen, wässerigen Lösung ein Gemisch aus Kaliumferricyanid und Eisenchlorid zu, so darf kein blauer Niederschlag entstehen (vergl. pag. 124).

Chininum tannicum. Chinintannat. Gerbsaures Chinin.

Die Bereitungsvorschrift der Pharmacopoe, welche von dem Darstellungsverfahren der deutschen Pharmacopoe nur unwesentlich abweicht, hat Mengenverhältnisse von Chininsulfat und Gerbsäure gewählt, die den theoretischen — wornach 1 Molecül Chinin nur dann vollständig aus seinen Lösungen gefällt wird, wenn mindestens 3 Molecüle Gerbsäure, also auf 1 Molecül neutralen Chininsulfats 6 Molecüle Gerbsäure, in Reaction treten — ziemlich nahe stehen. Darnach erfordern 890 Gewichtstheile Chininsulfat 1932 Gewichtstheile Gerbsäure, somit 10 Gewichtstheile des ersteren, 21·5 Gewichtstheile der letzteren. Das gerbsaure Chinin ist auch in der Kälte in den meisten verdünnten Säuren so wenig löslich, dass es aus angesäuerten Lösungen der Chininsalze noch gefällt wird. Reichlich dagegen würde es im Ueberschusse von Gerbsäure gelöst. Uebrigens hat das Präparat je nach dem beobachteten Verfahren eine verschiedene Zusammensetzung. Lässt man gleiche Molecüle der Componenten in wässeriger Lösung aufeinander wirken, so bleibt Chinin in Lösung; mit Vermehrung der Gerbsäure resultiren reichlichere Fällungen; der Geschmack der Niederschläge wird um so schwächer bitter, je reicher die Fällungen an Gerbsäure sind, und um geschmackloses Chinintannat zu erhalten, fällt man geradezu die Lösung des neutralen Chininsulfats in kochendem, nicht angesäuertem Wasser mit einer mit Ammoniak neutralisirten Gerbsäurelösung.

Um also ein Präparat von gleicher Beschaffenheit in den Apotheken zu halten, ist es unerlässlich, dasselbe genau nach der gegebenen Vorschrift herzustellen.

Das nach der Vorschrift der Pharmacopoe dargestellte Präparat ist ein gelblichweisses, amorphes Pulver von schwachem, eigenthümlichem Geruche und bitterem, zusammenziehendem Geschmacke. In ungefähr 50 Theilen siedenden Wassers ballt es sich anfangs zusammen, dann löst es sich zu einer klaren, sauer reagirenden, beim Erkalten sich trübenden Flüssigkeit. In siedendem Weingeist ist es leicht, in Aether und Chloroform wenig, reichlicher in warmem Glycerin löslich. Die weingeistige, mit Wasser verdünnte Lösung fluorescirt deutlich, wird auf Zusatz von Eisenchlorid tintenblau. Ammoniak, Kali und Natron färben das Chinintannat schön roth. Durch Chlorwasser und nachträglichen Zusatz von Ammoniak wird nicht die Thalleiochinfärbung, sondern eine vorübergehende rothe Färbung erzeugt. In Säuren löst sich das noch feuchte Chinintannat besonders in der Wärme; beim Neutralisiren, sowie auf Zusatz von leicht löslichen Salzen fällt es wieder heraus.

Bei Prüfung des Präparates (vergl. Bd. III, pag. 52) kann behufs des Nachweises des Chinins die Zerlegung statt mit Bleiessig auch mit Kalk bewirkt werden, indem man 1 Gramm Chinintannat, mit 2 Grammen Aetzkalk und 10 Grammen Wasser innig verrieben, im Wasserbade trocknet und den gepulverten Rückstand wiederholt mit heissem Chloroform auszieht. Das nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibende Alkaloid wird bei 100° getrocknet, dann gewogen; es soll annähernd den fünften Theil vom Gewichte der zur Untersuchung genommenen Probe betragen und bei der weiteren Prüfung sich als Chinin erweisen.

Chinoidinum. Chinoidin.

Mit diesem Namen belegt man gegenwärtig das Gemisch amorpher Alkaloide von nicht constanter Zusammensetzung, welches aus den letzten Mutterlaugen der Chininfabrication gewonnen wird, indem man die Sulfatmutterlaugen mit Natronlauge

versetzt, den harzartigen Niederschlag durch Auskneten unter Wasser von Farbstoffen reinigt, nochmals in verdünnter Salzsäure löst und wieder mit Natronlauge fällt. Schliesslich schmilzt man die harzige Masse bei gelinder Wärme und formt sie in Stangen oder Tafeln.

Das Chinoidin bildet eine dunkelbraune, spröde Masse mit glänzendem, muscheligem Bruche, erweicht noch unter 100°, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Chloroform, verdünnten Säuren leicht und klar löslich; die weingeistige Lösung reagirt alkalisch. Aus sauren, wässerigen Lösungen wird das Chinoidin auf Zusatz von leicht löslichen Salzen amorph gefällt. Die in demselben etwa noch enthaltenen, krystallisirbaren Alkaloide bleiben dagegen grösstentheils gelöst. Chlorwasser und Ammoniak bewirken in den Lösungen intensive Grünfärbung. Mit Jod und Schwefelsäure gibt es eine dem Herapathit ähnliche, in Alkohol jedoch leicht lösliche (1 : 6) Verbindung. Die Hauptmenge des Chinoidins besteht aus amorphem Diconchinin und Dicinchonin, nebst wechselnden Mengen von Chinicin und Cinchonicin und den amorphen Umwandlungsproducten der Chinabasen überhaupt.

Cocaïnum hydrochloricum. Salzsaures Cocaïn. $C_{17}H_{21}NO_4$, HCl.

Moleculargewicht 339·5.

Die Darstellung des Cocaïns sowie des am häufigsten arzneilich verwendeten chlorwasserstoffsauren Cocaïns wird in den Details von den Fabriken geheim gehalten. Das aus Peru, der Heimat der Stammpflanze, welche die Cocablätter liefert, kommende Rohcocaïn enthält in den besseren Sorten 94, in den schlechteren 78 Procent Reincocaïn. Auf synthetischem Wege wurde das Cocaïn auf verschiedenem Wege, so aus dem Benzoylekgonin durch Erhitzen mit Jodmethyl und Natriummethylat, oder durch Erhitzen von Ekgonin ($C_9H_{15}NO_3$) mit Benzoësäureanhydrid und Jodmethyl auf 100° dargestellt,

Eigenschaften. Das Cocaïn bildet farblose, grosse, 4—6 seitige, monocline Prismen von bitterlichem, die Zungennerven vorübergehend anästhesirendem Geschmacke, auf Lackmus von alkalischer Reaction. Auf 98° erhitzt, schmilzt es, beim Erkalten erstarrt es wieder krystallinisch. In Wasser ist es schwer löslich (700 Theile nach den einen, 1300 nach anderen Angaben). Beim Eindampfen der wässerigen Lösungen erhält man nicht mehr unverändertes Cocaïn. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, in den flüchtigeren Antheilen des Petroleums und in Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, aus letzteren beiden Lösungen lässt sich das Cocaïn gut umkrystallisiren.

Verdünnte Säuren lösen das Cocaïn und bilden meist krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche Salze. Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure, aber auch Barytwasser spalten beim Erhitzen das Cocaïn unter Betheiligung von 2 Molecülen Wasser in Methylalkohol, Benzoësäure und in die einsäurige Base (die aber auch mit Basen in salzartige Verbindungen eingeht) Ekgonin. $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O = CH_3OH, + C_7H_6O_2 + C_9H_{15}NO_3$.

Mit concentrirter Schwefelsäure im Proberohr erhitzt, färbt sich das Cocaïn bräunlich, und es entwickeln sich schwere, weisse, zum Husten reizende Dämpfe, aus welchen sich an den kühleren Wandungen der Glasröhre Benzoësäure krystallinisch abscheidet; der gleichzeitig auftretende angenehme Geruch ist von dem, welchen unter gleichen Umständen Atropin entwickelt, sehr verschieden.

Reactionen. Die geringste Menge eines Cocaïnsalzes in sehr wenig Wasser gelöst gibt auf Zusatz eines Tropfens Kaliumpermanganatlösung (1 : 100) einen reichlichen violetten Niederschlag von Cocaïnpermanganat. Die allgemeinen Alkaloidreagentien verursachen in Lösungen der Cocaïnsalze reichliche Fällungen. Gold- und Platinchlorid geben gelbe Niederschläge. Specifische Reagentien, die besonders charakteristisch sind, fehlen. Anhaltspunkte gibt die physiologische, localanästhesirende Wirkung.

In den Cocablättern kommen noch Nebenalkaloide, darunter das flüssige und mit Wasserdämpfen flüchtige Hygrin, vor, deren genauere Zusammensetzung noch nicht ganz ermittelt ist, die aber beim Behandeln mit Salzsäure insgesammt Ekgonin liefern, das bei 198° schmilzt, neutral reagirt, süsslich bitter schmeckt, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol weniger, in Aether nicht löslich ist, beim Erhitzen mit concentrirter rauchender Salzsäure auf 270—280° unter Bildung von Pyridinbasen zersetzt wird.

Das **Cocaïnhydrochlorid** bildet farblose, durchsichtige, prismatische, bei 181·5° schmelzende Krystalle, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen, neutral reagiren, den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenken, 2 Molecüle Krystallwasser binden, das in trockener Luft zum Theile entweicht. Das wasserfreie Salz zieht kein Wasser an und soll allein arzneilich verwendet werden. Aus den wässerigen Lösungen des Salzes wird das Cocaïn durch Ammoniak und Alkalien gefällt; im Ueberschusse des ersteren erfolgt die Klärung erst dann, wenn das 8fache Volum Ammoniak zugesetzt ist, im Ueberschusse des Alkalis ist das Cocaïn kaum löslich. Cocaïnhydrochlorid.

Zur Unterscheidung von anderen Alkaloiden gibt K. Mezger folgende Probe an: 0·050 Gramme salzsaures Cocaïn werden in 5 Cubikcentimeter Wasser gelöst dann von einer 5procentigen Chromsäurelösung nach und nach 5 Tropfen zugesetzt, es bewirkt jeder einfallende Tropfen eine deutliche, vorübergehende Trübung. Auf Zusatz von 1 Cubikcentimeter concentrirter Salzsäure entsteht sofort ein orangegelber Niederschlag von Cocaïnchromat, der amorph ist. Andere Alkaloide bleiben bei gleichem Verfahren entweder klar, oder, wenn sie gelbe Niederschläge erzeugen (Chinin, Chinidin, Cinchonidin, Hydrochinin etc.), so werden sie auf Zusatz von Salzsäure krystallinisch.

Bei der Prüfung des Präparates (vergl. Bd. III, pag. 55) ist insbesondere darauf zu sehen, dass dasselbe wasserfrei sei (das wasserhältige Präparat enthält in 100 Theilen 80·69, das wasserfreie 89·25 Theile Cocaïn), dass concentrirte, reine Schwefelsäure und auch 30procentige Salpetersäure Cocaïn in der Kälte lösen, ohne dass eine Färbung eintritt. 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 100) soll eine Lösung von 0·1 Gramm salzsauren Cocaïns in 3 Cubikcentimetern Wasser unter Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) violett färben, und diese Färbung soll sich, vor einfallendem Staub geschützt, nahe $^1/_2$ Stunde erhalten. Prüfung.

Coffeïnum. Coffeïn. $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$. Moleculargewicht 212.
Coffeïn, Theïn, Guaranin, Methyltheobromin.

Das Coffeïn findet sich in beträchtlichster Menge (4—5 Procent) in der Pasta Guarana, im Thee (1—4 Procent), im Kaffee (bis zu 2·2 Procent), auch im Paraguay-Thee, in den Cola- oder Gurunüssen, in geringer Menge im Cacao etc.

Zur Gewinnung des Coffeïns bereitet man wässerige Auszüge (am häufigsten wird der beim Sieben des Thees abfallende Staub verwendet), fällt aus denselben durch Bleiessig die Gerbsäure oder digerirt die Auszüge mit geschlämmter Bleiglätte, entfernt das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff und verdampft die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation. Das so gewonnene Rohcoffeïn wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Chloroform, Benzol etc., mit oder ohne Anwendung von Thierkohle, gereinigt. Den in den Mutterlaugen befindlichen Rest gewinnt man durch Extraction mit siedendem Benzol oder mit Chloroform.

Aus gerösteten Kaffeebohnen und auch aus anderem Materiale stellt man das Coffëin derart dar, dass das gepulverte Material mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes in Hydrat verwandelten Aetzkalk gemischt und dann mit heissem Alkohol die Masse ausgezogen wird (statt Alkohol wird auch bei trockenem Materiale siedendes Chloroform benützt). Aus den erhaltenen Auszügen wird das Lösungsmittel (wenn es Chloro-

form war, unter Zusatz von etwas Wasser) abdestillirt, der Rückstand nach erfolgter Klärung durch Filtration von ausgeschiedenem Fette etc. befreit und der Krystallisation unterworfen.

Eigenschaften. Das Coffëin bildet lange, seidenglänzende, biegsame Nadeln, die 1 Molecül Krystallwasser enthalten, welches bei 100° vollkommen entweicht. Wenig über 100° beginnt es sich zu verflüchtigen, bei 180° zu sublimiren, bei 230·5° schmilzt, bei 384° siedet es unter theilweiser Zersetzung. Bei 15° löst es sich in etwa 80 Theilen Wassers, bei 100° in 2 Theilen; von 90procentigem Weingeist werden etwa 50, von Chloroform 9 Theile erfordert. Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol lösen nur wenig Coffëin. Die wässerige Lösung schmeckt schwach bitter, reagirt neutral, ist optisch inactiv, durch Gerbsäure wird sie reichlich gefällt, ein Ueberschuss bewirkt aber Lösung des Niederschlages.

Mit stärkeren Säuren geht es Verbindungen ein, die aber geringe Beständigkeit haben, indem sie schon beim Zusammenbringen mit Wasser oder Alkohol theilweise oder vollständig in Säure und Basis zerfallen. Nur das oxalsaure Coffëin kann aus Wasser auskrystallisirt werden. Dagegen bildet es mit Natriumsalzen der Benzoë-, Salicylsäure, der Zimmtsäure etc., auch mit Bromnatrium amorphe, in Wasser leicht lösliche Doppelsalze. Desgleichen mit Silbernitrat und mit Quecksilberchlorid, -Bromid, -Cyanid.

Reactionen. Von den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide wird das Coffëin in verdünnter wässeriger Lösung nur durch Phosphormolybdänsäure, Wismuthjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium und von Gerbsäure gefällt. Aus sauren Lösungen wird das Coffëin durch Chloroform, Benzol und Amylalkohol vollkommen beim Schütteln aufgenommen.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure verändern das Coffëin in der Kälte nicht. Dampft man Coffëin mit Chlorwasser oder mit wenig Salpetersäure ab, so erhält man einen gelben Rückstand, der sich durch den Ammoniakgehalt der Luft langsam, rasch beim Benetzen mit Ammoniak schön purpurroth färbt. Ueberschüssiges Ammoniak, sowie Kalilauge heben die Reaction auf. Diese ist bedingt durch die Bildung von Amalinsäure — Dimethylalloxantin — und der Murexidprobe analog, die bei gleicher Behandlung mit Harnsäure erhalten wird.

Zahlreich sind die Derivate und Zersetzungsproducte, welche das Coffëin unter der Einwirkung oxydirender Mittel, von Alkalien, concentrirter Salzsäure u. s. w. erfährt, bezüglich welcher, da sie bisher keine arzneiliche Verwendung gefunden haben, auf die chemischen Lehrbücher verwiesen wird.

Auf Grund ihrer Entstehungsweisen stellt sich das Coffëin als Trimethylxanthin dar $C_5H(CH_3)_3N_4O_2$, während das in den Cacaobohnen enthaltene Theobromin als Dimethylxanthin, $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$, anzusehen ist.

Die Reinheit des Coffëins ergibt sich aus seiner äusseren Beschaffenheit, vollständigen Flüchtigkeit, neutralen Reaction, und dadurch, dass es durch Ammoniak ebensowenig wie durch kalte Schwefelsäure und Salpetersäure Farbenerscheinungen hervorbringt.

Opiumbasen.

Das Opium enthält die nicht flüchtigen Bestandtheile des aus den angeschnittenen unreifen Kapselfrüchten ausfliessenden und eingetrockneten Milchsaftes. Unter denselben findet sich nebst zwei indifferenten Verbindungen — dem Meconisin, $C_8H_{10}O_2$, und dem Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$, eine grosse Anzahl von Alkaloiden, welche theils an Meconsäure, aber auch an Schwefelsäure gebunden sind. Nebst den basischen Bestandtheilen enthält das Opium noch wechselnde Mengen von Extractivstoffen, Fett, Wachs, Harz, kautschukartige Substanz, Pflanzenschleim und Eiweiss, Farbstoffe, anorganische Säure und Spuren von Zucker.

Alle bisher aus dem Opium dargestellten Alkaloide enthalten nur 1 Atom Stickstoff. Ihr Kohlenstoffgehalt steigt von C_{17} bis C_{23} an, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich wird:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$	Meconidin	$C_{21}H_{23}NO_4$
Apomorphin	$C_{17}H_{17}NO_2$	Cryptopin	$C_{21}H_{23}NO_5$
Codëin	$C_{18}H_{21}NO_3$	Laudanosin	$C_{21}H_{27}NO_4$
Thebaïn und Thebenin	$C_{19}H_{21}NO_3$	Rhoeadin	$C_{21}H_{21}NO_6$
		Narcotin	$C_{22}H_{23}NO_7$
Protopin	$C_{20}H_{19}NO_5$	Narcein	$C_{23}H_{29}NO_9$
Laudanin und Codamin	$C_{20}H_{25}NO_4$	Lanthopin	$C_{23}H_{25}NO_4$
		(Gnoscopin	$C_{34}H_{36}N_2O_{11}$)?
Papaverin	$C_{20}H_{21}NO_4$	Pseudonarcein	$C_{23}H_{27}NO_8$
Pseudopapaverin	$C_{21}H_{21}NO_4$		

In welchen genetischen Beziehungen diese Basen untereinander stehen, lässt sich bis nun nicht angeben, immerhin darf nach Analogien mit den in anderen Pflanzenfamilien vorkommenden Basen als wahrscheinlich gelten, dass einzelne derselben erst beim Einsammeln des Saftes während dessen Aufbewahrung und Verarbeitung bei der Alkaloidgewinnung entstanden sein dürften.

Unter den angeführten Alkaloiden ist das Morphin in reichlichster Menge im Opium vorhanden, dessen Menge beträgt durchschnittlich 12—15 Procente, erhebt sich sogar auf 20. Die Menge des Narcotins schwankt zwischen 4—8, die des Papaverins zwischen 0·5—1, des Codëins zwischen 0·2—0·8, ebenso die des Thebains, die des Narcëins beträgt nur 0·1—0·4 Procente. Die übrigen Basen sind in wesentlich geringeren Mengen vorhanden und können nur bei Verarbeitung grosser Mengen von Mutterlaugen, in welchen sie sich angereichert haben, gewonnen werden.

Morphium hydrochloricum. Chlorwasserstoffsaures Morphin. $C_{17}H_{19}NO_3$, $HCl + 3H_2O$. Moleculargewicht 375·5. Morphium muriaticum. Salzsaures Morphin. Morphinhydrochlorid.

Die Darstellung der Opiumalkaloide geschieht nur in chemischen Fabriken zumeist nach folgendem Verfahren. Das zerschnittene Opium wird mit warmem Wasser erschöpft, der erhaltene geklärte Auszug mit Chlorcalciumlösung versetzt, wodurch mekonsaures Calcium abgeschieden wird; das Filtrat enthält nunmehr die Alkaloide als salzsaure Verbindungen, es wird zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft, dann an einem kühlen Orte der Ruhe überlassen, während der es zu einem Krystallbrei erstarrt. Dieser enthält im Wesentlichen nur salzsaures Morphin und Codëin, die anderen Opiumbasen bleiben in der Mutterlauge, welche durch Absaugen und Abpressen vom krystallinischen Rückstande getrennt wird. Dieser wird durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von etwas Thierkohle gereinigt, dann wieder gelöst und mit Ammoniak im Ueberschusse gefällt, das Codëin bleibt in Lösung, das Morphin wird gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und endlich aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Darstellung des Morphins.

Das Morphin krystallisirt mit 1 Molecüle Wasser, in farblosen, durchscheinenden, glänzenden Nadeln oder kurzen, rhombischen Prismen, die bei 40° sich nicht verändern, zwischen 100—120° aber ihr Krystallwasser verlieren, bei weiterer vorsichtiger Erhitzung schmelzen; über 230° erhitzt, färbt sich das Morphin purpurn, dann schwarz. Eigenschaften.

Das Morphin löst sich in 5000 Theilen Wasser bei 15°, in 500 Theilen bei 100° zu einer bitter schmeckenden, alkalisch reagirenden Flüssigkeit, die den polarisirten Lichtstrahl nach links dreht. Von 90procentigem Weingeist werden 100 Theile, in der Siedhitze 36 Theile erfordert; von absolutem Alkohol 50, in der Siedhitze

13 Theile. Chloroform und Amylalkohol lösen in 100 Theilen kaum 1 Theil Morphin. Im krystallisirten und krystallinischen Zustande ist es in Aether und Benzol ganz unlöslich; aus den Lösungen seiner Salze durch Alkali gefällt, geht Morphin in geringer Menge in Lösung. Ammoniak, Aetzalkalien und Kalkwasser lösen Morphin reichlich auf, in Folge von Sauerstoffabsorption werden jedoch diese Lösungen an der Luft bald braun, es entsteht Oxydimorphin. Aus den alkalischen Lösungen wird durch Chlorammonium Morphin abgeschieden.

Reactionen. Das Morphin besitzt ein starkes Reductionsvermögen, wenn es in concentrirter Schwefelsäure mit Metallsäuren in Berührung kommt. Löst man Molybdänsäure, auch Wolfram-Vanadinsäure, Arsensäure etc. in concentrirter Schwefelsäure und lässt darauf eine sehr verdünnte Morphinlösung fliessen, so treten Färbungen auf; so erzeugt Fröhde's Reagens (pag. 122) eine schön violette in blau, dann schmutziggrün, gelb endlich in rosa übergehende Farbe; nur Codëin und dessen Derivate verhalten sich ähnlich. Löst man ein Körnchen Ferricyankalium in wenig Eisenchlorid und bringt man zu dieser braunen Mischung einen Tropfen einer wässerigen Morphinlösung, so werden beide Ferriverbindungen theilweise in Ferroverbindungen reducirt, wodurch eine reichliche Ausscheidung eines aus Berliner- und Turnbullblau bestehenden Absatzes erfolgt; das Morphin wird hiebei in Oxydimorphin verwandelt. Die Reaction wird durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure, noch deutlicher; Morphin und Morphinsalze, mit Chlorwasser geschüttelt, geben eine schwache, doch deutliche gelbe Färbung, die beim Zutröpfeln von Ammoniak roth wird und bald in braun übergeht. Concentrirte Salpetersäure löst das Morphin mit blutrother, in gelb übergehender Farbe, die durch Zinnchlorür oder Schwefelammonium nicht violett wird (Unterschied von Brucin). Salpetrige Säure erzeugt gelbrothes Nitrosomorphin, $C_{17}H_{18}(NO)NO_3$, das, mit Wasser gekocht in Oxydimorphin (Pseudomorphin), $C_{34}H_{36}N_2O_6$, verwandelt wird. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140—150°, wird unter Abspaltung von Wasser das Morphin in Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$, überführt. Erhitzt man 1 Theil Morphin, 2 Theile Oxalsäure und 1·5 Theile rauchender Schwefelsäure mehrere Stunden lang auf 115—120°, so entsteht ein amorpher, in Wasser wenig löslicher Körper, aus dem sich durch Lösen in Aetzkali und Aussetzen an die Luft Morphinblau, $C_{26}H_{22}N_2O_4 + H_2O$, bildet, das, nach dem Ausfällen mit Säuren in Chloroform gelöst, krystallinisch erhalten werden kann.

Salze. Das Morphin ist eine starke Base, dessen Salze sind gut krystallisirbar, in Wasser und Alkohol löslich, von neutraler Reaction, sehr bitterem Geschmacke, werden durch Alkalicarbonate krystallinisch, durch Alkalihydroxyde amorph gefällt: von letzteren wird der entstandene Niederschlag wieder, wenn im Ueberschusse zugesetzt, gelöst.

Das arzneilich wichtigste Morphinsalz ist das:

Salzsaures Morphin. **Morphinhydrochlorid,** welches durch Auflösen von reinem Morphin in der zur genauen Neutralisation erforderlichen Menge wässeriger Salzsäure und Krystallisation dargestellt wird.

Es bildet weisse, büschelförmig vereinigte, nicht verwitternde Nadeln von neutraler Reaction, löst sich in 25 Theilen Wasser, in 50 Theilen 90procentigem Alkohol, in 20 Theilen Glycerin; in der Siedhitze ist die gleiche Gewichtsmenge Wasser und die zehnfache von Alkohol zur Lösung hinreichend. Aus der kalten, wässerigen, gesättigten Lösung bewirkt Zusatz von Salzsäure die Ausscheidung eines grossen Theiles des gelösten Salzes. Mit mehreren Metallchloriden bildet es Doppelverbindungen. Die bei manchen Morphinsalzen, Acetat z. B., vorhandene Neigung zum Zerfalle, findet sich beim Hydrochlorid am mindesten ausgeprägt, demungeachtet sollen Auflösungen desselben nicht längere Zeit vorräthig gehalten werden. Gegenwart freier Salzsäure bewirkt eine braune Färbung in Folge Bildung von Apomorphin.

Prüfung. Bei Prüfung des Morphinhydrochlorids ist (vergl. Bd. III, pag. 135) nebst der klaren Löslichkeit in Wasser und Alkohol und der neutralen Reaction auch darauf Bedacht zu nehmen, dass das Präparat, bei 100° getrocknet, höchstens

14·5 Procente an Gewicht verliere und bei 130⁰ noch farblos sei. Von concentrirter Schwefelsäure muss es ohne Färbung (Narcotin, Codeïn, Salicin, Zucker) gelöst, die wässerige, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung darf durch Gerbsäure (Narcotin) nicht getrübt und, mit überschüssigem Alkali versetzt, nicht gefällt werden (fremde Alkaloide, Narcotin). Auf Platinblech erhitzt, muss es ohne Rückstand verbrennen. Eine in Folge von Salzsäurewirkung entstandene Beimengung von Apomorphin verräth sich an der grünen Färbung, die vom Aether mit rother, vom Chloroform mit violetter Farbe beim Schütteln aufgenommen wird, wenn eine wässerige Lösung des Präparates, mit wenig überschüssigem Natriumbicarbonat versetzt, einige Zeit der Luft ausgesetzt wird.

Apomorphinum hydrochloricum. Salzsaures Apomorphin. $C_{17}H_{17}NO_2$, HCl.

Moleculargewicht 303·5.

Das Apomorphin wird, wie bereits erwähnt, durch Abspaltung von einem Molecül Wasser aus dem Morphin (auch aus dem Codeïn durch Abspaltung von Wasser und Bildung von Chlormethyl) beim Erhitzen mit Salzsäure gebildet. Es ist im frischgefällten Zustande eine rein weisse, amorphe Masse, die an der Luft sich alsbald grün färbt und in diesem Zustande in Wasser mit grüner, in Alkohol mit blaugrüner, in Aether und Benzol mit purpurner, in Chloroform mit blauvioletter Farbe gelöst wird. Eisenchlorid färbt diese Lösungen erst rosenroth, dann violett, schliesslich schwarz. Concentrirte Salpetersäure löst das Apomorphin mit dunkelrother bis violetter Farbe. Die Lösungen edler Metallsalze werden reducirt.

Das Apomorphinhydrochlorid bildet kleine, weisse oder grünlichweisse, glänzende Blättchen oder ein grauweisses, krystallinisches Pulver von neutraler Reaction, es löst sich bei 15⁰ in etwa 40 Theilen Wasser oder Alkohol, in Aether und Chloroform ist es fast unlöslich. Ueberschüssige Natriumhydroxydlösung nimmt es fast vollständig auf. Die Lösung wird an der Luft roth, zuletzt schwarz. An feuchter Luft färbt es sich grün, auch in Lösung, deren Haltbarkeit durch eine geringe Menge Salzsäure erhöht wird.

Von den anderen Opiumalkaloiden sind in arzneilicher Rücksicht beachtenswerth:

Das Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$ oder $C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3 + H_2O$, das als methylirtes Morphin anzusehen ist, indem es thatsächlich synthetisch dargestellt wird, wenn 1 Molecül Morphin mit 1 Molecül NaOH (oder $NaOCH_3$) und 1 Molecül Jodmethyl in Methylalkohol auf etwa 60⁰ erhitzt und dann das Reactionsproduct mit Aether ausgezogen wird. Codeïn.

Das Codeïn bildet bei 155⁰ schmelzende, rhombische Octaëder, verwittert oberflächlich, löst sich in 80 Theilen Wasser bei 15⁰, in 15 Theilen bei 100⁰, wobei es vorher zu farblosen Oeltropfen schmilzt, ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Amylalkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht löslich, ebenso in Ammoniak, aber fast unlöslich in Kali- oder Natronlauge.

Die Salze des Codeïns sind meist krystallisirbar, werden durch Eisenchlorid, zum Unterschiede von Morphinsalzen, nicht gefärbt, durch Ammoniak und kohlensaure Alkalien nicht, wohl aber durch Aetzalkalien in öliger Form abgeschieden; sie wirken auf Jodsäure nicht reducirend (Unterschied von Morphin), ebensowenig auf Ferricyankalium. Die weiteren Reactionen siehe pag. 124.

Das Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$ oder $C_{17}H_{15}(OCH_3)_2NO$, ist die giftigste Opiumbase, krystallisirt in, der Benzoësäure ähnlichen, Blättchen, schmilzt bei 193⁰, besitzt alkalische Reaction, jedoch keinen Geschmack. Ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer löslich (1 : 140) in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe, ebenso das Fröhdesche und Erdmann'sche Reagens. Concentrirte Salpetersäure löst das Thebaïn mit gelber Farbe. Ammoniak, Alkalien, Natriumbicarbonat fällen es aus seinen Salzlösungen. Thebaïn.

Papaverin. Das Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$ oder $C_{16}H_9(OCH_3)_4N$, krystallisirt in geschmacklosen, bei 147° schmelzenden, neutral reagirenden Prismen, die in heissem Alkohol, Chloroform und Aceton leicht löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst das Papaverin farblos auf; beim Erhitzen tritt eine dunkelviolette Färbung ein, bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht eine dunkelrothe Färbung. Das Fröhdesche Reagens (pag. 122) erzeugt eine grüne, beim Erwärmen in Blau, Violett, endlich in Kirschroth übergehende Färbung. Unter sämmtlichen Opiumbasen ist das Papaverin in Rücksicht seiner Constitution am genauesten erforscht.

Narceïn. Das Narceïn, $C_{23}H_{29}NO_9$, krystallisirt in zu Büscheln vereinigten oder verfilzten langen Nadeln von schwach bitterem, dann stiptischem Geschmacke, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, schmilzt bei 162·5°, höher erhitzt, entwickelt es nach Trimethylamin riechende Dämpfe. Es löst sich nur wenig in kaltem Wasser, Alkohol, Amylalkohol und Chloroform, leichter in der Wärme; in Aether, Benzol, Petroleumäther ist es unlöslich. Ammoniak und Alkalien lösen das Narceïn leichter als Wasser. Concentrirte Schwefelsäure bildet nach längerem Stehen, sogleich beim Erwärmen eine blutrothe Färbung. Wird eine Spur Narceïn mit verdünnter Schwefelsäure verdunstet, so tritt bei einer gewissen Concentration eine schön violette, bei längerem Erhitzen in Kirschroth übergehende Färbung auf, in der nach dem Erkalten auf Zusatz von einer Spur Salpetersäure blauviolette Streifen entstehen. Das Fröhdesche Reagens ruft eine braungrüne, allmälig in Grün, dann in Blutroth übergehende Färbung hervor, bei gelindem Erwärmen tritt rasch Rothfärbung ein. Das Erdmann'sche Reagens und concentrirte Salpetersäure lösen das Narceïn mit gelber Farbe. Chlorwasser und Ammoniak erzeugen eine tiefrothe Färbung, die weder durch Erwärmen, noch durch überschüssiges Ammoniak verschwindet (Unterschied von Coffeïn). Jodwasser färbt Narceïnlösung blau, Kaliumzinkjodid bewirkt in einer verdünnten Narceïnlösung eine Abscheidung von feinen Krystallen, die nach einiger Zeit, sofort auf Zusatz von Jodwasser eine blaue Färbung annehmen.

Opiumproben. Die Pharmacopoe enthält Vorschriften, nach welchen sowohl im Opium selbst als in den Präparaten, Extracten und Tincturen, der Morphingehalt zu bestimmen ist (vergl. Bd. III, pag. 57, 78 und 198). Als expedites Verfahren zur Gehaltsbestimmung des Morphins in Opium wird das von Dietrich in Helfenberg angegebene empfohlen.

Nach Dietrich. Nach demselben sind 6 Gramme feinstes Opiumpulver mit 6 Grammen Wasser zu verreiben, die Masse ist unter Nachspülen mit Wasser in ein tarirtes Kölbchen und mit Wasser auf 58 Gramme Gesammtgewicht zu bringen; nach einstündiger Maceration bei 15° wird die Mischung auf ein Faltenfilter von 10 Centimeter Durchmesser gebracht und 42 Gramme des Filtrates mit 2 Cubikcentimeter titrirter Normal-Ammoniakflüssigkeit *unter Vermeidung überflüssigen Schüttelns* gemischt, die Mischung sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 Centimeter Durchmesser filtrirt. 36 Gramme dieses Filtrates, entsprechend 4 Grammen des angewendeten Opiums, mischt man in einem trockenen, genau gewogenen, leichten Erlenmeyer'schen Kölbchen durch Schwenken mit 20 Grammen Aether, fügt 4 Cubikcentimeter Normalammoniak zu, setzt das Schwenken bis zur Klärung der Flüssigkeit fort und lässt es dann an einem kalten Orte wohlverschlossen stehen. Nach dieser Zeit wird die Aetherschichte von der wässerigen durch Abgiessen auf ein glattes Faltenfilter von 8 Centimeter Durchmesser getrennt, der im Kölbchen gebliebenen wässerigen Schichte wieder 10 Cubikcentimeter Aether zugesetzt, und nach einigem Schwenken der Aether wieder auf dasselbe Filter gebracht. Nach dem Ablaufen desselben giesst man die wässerige Lösung nach, und spült Kölbchen und Filter zweimal mit 5 Cubikcentimeter Wasser aus, das vorher mit Aether durch Schütteln gesättigt wird. Nach vollständigem Abtropfen wird sowohl das Kölbchen als das Filter bei 100° getrocknet, der Filterinhalt sorgfältig mittelst eines Pinsels in das Kölbchen gebracht, bis zum constanten Gewicht getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Das Mehrgewicht gibt die Alkaloidmenge an. Bei diesem Verfahren bleiben 0·4—0·5 Procente Morphin in Lösung, die als Correctur zur direct gefundenen Menge zu addiren sind.

Die deutsche Pharmacopoe gibt die Vorschrift, 8 Gramme Opiumpulver mit 80 Grammen Wasser unter zeitweiligem Aufschütteln einen halben Tag zu maceriren, dann abzufiltriren. Vom Filtrate werden 42·5 Gramme, die Hälfte der auf 85 Gramme geschätzten Gesammtlösung, mit 12 Grammen 90 procentigem Weingeist, 10 Grammen Aether und 1 Gramm Ammoniak vermischt, in einem verschlossenen Kölbchen 12 Stunden bei 12—15° stehen gelassen. Hierauf wird der Inhalt des Kölbchens auf ein bis 100° getrocknetes und gewogenes Filter von 8 Centimeter Durchmesser gebracht, nach dem Abfliessen der Flüssigkeit sind die ausgeschiedenen Morphinkrystalle mit einer Mischung aus je 2 Grammen 90 procentigem Weingeist, Aether und Ammoniak zweimal zu waschen, dann mit dem Filter bei 100° zu trocknen und zu wägen. Die erhaltenen Krystalle müssen mindestens 0·4 Gramme betragen. Nach der Pharm. Germ.

Rücksichtlich der Bestimmung des Morphingehaltes im Extractum und in der Tinctura Opii vergl. 193 und 227.

Physostigminum salicylicum. Salicylsaures Physostigmin. $C_{15}H_{21}N_3O_{21}, C_7H_6O_3$. Moleculargewicht 413. **Eserinum salicylicum.**

Das Physostigmin wird aus dem frisch bereiteten alkoholischen Auszuge der Calabarbohnen gewonnen, indem man denselben mit überschüssigem Natriumbicarbonat vermischt und dann wiederholt mit Aether auszieht. Die vermischten ätherischen Auszüge werden mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, die saure Lösung sofort vom Aether getrennt, dann, um die letzten Aetherreste zu entfernen, unter die Luftpumpe gestellt, hierauf durch ein angefeuchtetes Filter, auf dem letzte Reste fettiger Substanz zurückbleiben, filtrirt. Das Filtrat wird mit überschüssigem Natriumbicarbonat versetzt, wieder mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug verdunstet. Sollte das ausgeschiedene Alkaloid sich in verdünnter Essigsäure nicht klar und farblos lösen, so ist die letzte Operation zu wiederholen.

Das salicylsaure Physostigmin wird aus der so dargestellten Base bereitet, indem 2 Theile derselben mit 1 Theil Salicylsäure und 30 Theilen kochenden Wassers übergossen und die erhaltene Lösung, vor dem Lichte geschützt, der Krystallisation überlassen wird.

Das Physostigmin bildet farblose, rhombische Krystalle, die bei 105° schmelzen, einige Zeit aber auf 100° erhitzt, sich roth färben und mit Säuren rothe Lösungen geben; es ist in kaltem Wasser weniger, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht löslich, ist geschmacklos, reagirt alkalisch, neutralisirt die Säuren vollständig. Wird in Wasser Physostigmin vertheilt und Kohlensäure eingeleitet, so löst es sich alsbald, bei längerem Erhitzen der Lösung färbt sie sich roth, und beim Verdampfen bleibt eine amorphe, kirschrothe, in Aether nicht mehr lösliche Masse (Rubreserin); ähnliche Veränderungen des Alkaloides treten in der wässerigen Lösung bei Zutritt von Luft und Licht auf, auch saure Lösungen färben sich bald roth; ist die Zersetzung nicht zu weit vorgeschritten, so lässt sich die Lösung durch Thierkohle und durch reducirende Mittel entfärben. Ammoniak, Alkalien und deren Carbonate fällen das Physostigmin aus seinen Salzlösungen, aber es tritt auch hiebei dieselbe Veränderung ein, selbst bei Anwendung von Natriumbicarbonat geht diese Wandlung nach einigen Stunden vor sich.

Unter den Salzen ist das salicylsaure das beständigere, aber seine wässerige oder alkoholische Lösung färbt sich gleichfalls nach wenigen Stunden im zerstreuten Tageslichte röthlich. Es löst sich in 150 Theilen Wasser und in 12 Theilen 90 procentigem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur. Eisenchlorid zeigt eine violette Färbung. Die weiteren Reactionen siehe pag. 126, und Bd. III, pag. 153.

Das gleichfalls in den Calabarbohnen vorkommende Calabarin unterscheidet sich von dem Physostigmin durch seine grössere Beständigkeit, durch die Unlöslichkeit in Aether und dadurch, dass es nicht pupillenverengend wirkt, bei Kaltblütern Starrkrampf erzeugt.

Pilocarpinum hydrochloricum. $C_{11}H_{16}N_2O_2HCl$. Moleculargewicht 244·5. Pilocarpinhydrochlorid.

Das Pilocarpin wird aus den zerkleinerten Jaborandiblättern gewonnen und kann auch synthetisch aus der β-Pyridinmilchsäure dargestellt werden, indem man dieselbe mittelst dreifach Bromphosphor in Pyridinbrompropionsäure, und diese durch Erhitzen mit Trimethylamin auf 150° in Pilocarpin überführt.

Das Pilocarpin ist eine halbflüssige, klebrige Masse, die alkalisch reagirt, in Wasser wenig, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform löslich, in Benzol unlöslich ist, die Säuren neutralisirt und meist krystallisirbare Salze liefert. Aetzende Alkalien und Ammoniak scheiden nur aus concentrirten Lösungen die freie Base ab. Das Pilocarpin löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung auf, eine geringe Menge Kaliumdichromat zugesetzt, bewirkt allmälig eine in ziemlich beständiges Grün übergehende Färbung. Alkalien und Barytwasser veranlassen unter Aufnahme von 1 Molecül Wasser die Bildung firnissartiger Salze der Pilocarpinsäure, $C_{11}H_{18}N_2O_3$, aus welchen jedoch starke Mineralsäuren sofort wieder Pilocarpin abscheiden. Das Pilocarpin und dessen Salze zeichnen sich durch leichte Zersetzbarkeit und Umwandlung in die gleichfalls amorphe, isomere Base Jaborin und in Pilocarpidin, $C_{10}H_{14}N_2O_2$, aus.

Das salpetersaure Pilocarpin bildet weisse, schwach sauer reagirende, bitterschmeckende, nadelförmige oder blätterige Krystalle, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Chloroform schwer löslich sind. Rauchende Salpetersäure löst das Salz mit grünlicher Färbung. Das Pilocarpinnitrat ist luftbeständig, das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt schwierig.

Strychninum nitricum. Salpetersaures Strychnin. $C_{21}H_{22}N_2O_2NO_3H$. Moleculargewicht 397.

Das Strychnin findet sich meist begleitet von Brucin, an Aepfelsäure gebunden, in den verschiedenen Pflanzentheilen der Strychnosarten, insbesondere in den Samen von Strychnos nux vomica, in den Brechnüssen und in den Ignaziusbohnen.

Zur Darstellung des Strychnins benützt man vorwiegend die in heissem Wasser aufgeweichten, zerquetschten, oder die nach schwachem Rösten zerkleinerten Brechnüsse, indem man sie wiederholt mit der fünffachen Menge von 33 procentigem Alkohol auskocht und die colirten und abfiltrirten Auszüge durch Destillation vom Alkohol befreit. Den Destillationsrückstand versetzt man mit soviel Bleizuckerlösung, als noch etwas gefällt wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man das überschüssig zugesetzte Blei durch Schwefelwasserstoff, dampft die neuerlich filtrirte Flüssigkeit auf etwa die Hälfte vom Gewichte der angewendeten Brechnüsse ein und fügt der Lösung entweder Natronlauge oder gebrannte Magnesia bis zur alkalischen Reaction zu. Nach mehrtägigem Stehen werden die abgeschiedenen Basen gesammelt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, ausgepresst und getrocknet. Die trockene Masse, mit 80 procentigem Weingeist wiederholt ausgekocht, liefert nach Trennung der Lösung vom Ungelöstgebliebenen und nach dem Verdunsten des Alkohols Krystalle von Strychnin, während das Brucin in der Mutterlauge bleibt. Erstere werden durch Entfärben mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus heissem, 90 procentigem Alkohol gereinigt.

Eigenschaften des Strychnins. Das Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$ (Moleculargewicht 334), krystallisirt in wasserfreien, vierseitigen, rhombischen Säulen, die sich in etwa 6500 Theilen kalten, in 2500 Theilen siedenden Wassers zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit lösen, in absolutem Alkohol und Aether fast unlöslich sind, von 90 procentigem Weingeist fordert es 160, von siedendem 12 Theile, von Chloroform bei 15° nur 6 Theile zur Lösung; in Amylalkohol, Benzol, Petroleumäther, in Glycerin ist es nur wenig löslich. In alkoholischer Lösung dreht das Strychnin die Polarisationsebene nach links. Der Geschmack der Strychninlösungen ist selbst bei sehr grosser Verdünnung intensiv

bitter. Auf dem Platinbleche erhitzt. schmilzt es bei ungefähr 264°, entzündet sich und verbrennt ohne Rückstand. Concentrirte Schwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf Strychnin; auf 100° erwärmt, tritt braune Färbung auf; es bildet sich Strychninsulfosäure, die nicht giftig wirkt. Concentrirte Salpetersäure bildet unter Gelbfärbung Nitrostrychnine. Beim Kochen mit Salzsäure von 1·12 specifischem Gewichte tritt keine wahrnehmbare Veränderung ein; fügt man der kochenden Lösung 1 Tropfen Salpetersäure zu, so tritt zunächst eine gelbe, dann eine blutrothe Färbung auf. Beim Erhitzen des Strychnins mit Kalihydrat entstehen neben geringen Mengen von Indol, C_8H_7N, Chinolin und verwandte Basen. Wird die Lösung eines Strychninsalzes mit Kaliumpermanganatlösung in der Kälte bis zum Auftreten einer rothen Färbung versetzt, so entsteht amorphe, in Alkohol lösliche Strychninsäure; Chromsäure und Schwefelsäure erzeugen eine krystallisirbare Säure. Eine nicht zu verdünnte Lösung eines Strychninsalzes gibt mit Kaliumbichromat einen krystallinischen, gelben Niederschlag, der im Sonnenlichte, aber auch bei längerem Aufbewahren im Dunkeln, braun wird.

Die charakteristischeste Reaction auf Strychnin ist die, welche in schwefelsaurer Lösung im Contacte mit Sauerstoff abgebenden Mitteln durch eine schön blaue Färbung hervortritt (pag. 123).

Das Strychnin ist eine starke Base, die sich mit Säuren zu neutralen, meist gut krystallisirenden Salzen verbindet, die intensiv bitter schmecken und sehr giftig wirken. Aetz- und kohlensaure Alkalien scheiden das Strychnin aus den Salzlösungen in Form eines milchig trüben, fein vertheilten Niederschlages ab, der nach einiger Zeit in dichtgruppirte, feine Nadeln verwandelt und im Ueberschusse der Fällungsmittel nicht erheblich gelöst wird. Freie Kohlensäure hindert die Fällung des Strychnins durch Carbonate. Salze.

Das salpetersaure Strychnin wird durch Neutralisation des Strychnins mit verdünnter Salpetersäure in heissem Wasser dargestellt. Salpetersaures Strychnin.

Es bildet farblose, luftbeständige, seidenglänzende Nadeln, die sich in 80 bis 90 Theilen kalten, in 3 Theilen kochenden Wassers, in 70 Theilen kalten, in 5 Theilen siedenden, 90procentigen Alkohols lösen, in Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Die Lösung reagirt neutral. Beim Erhitzen bis 100° färbt sich das Strychninnitrat gelb, stärker erhitzt, verpufft es. Mit Salzsäure gekocht, tritt Rothfärbung ein. Wird Strychninnitrat mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und dann Eisenvitriollösung überschichtet, so kommt die Salpetersäurereaction nicht zu Stande, weil unter diesen Reactionsbedingungen Nitrostrychnin entsteht. Es muss zum Nachweise der Salpetersäure zunächst das Salz mit Natronlauge zersetzt und das Filtrat zur Reaction verwendet werden.

Das Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$ (auch Caniramin genannt), ist in der Mutterlauge der Strychninbereitung enthalten, aus welcher nach Entfernung des Alkohols durch Neutralisation mit Oxalsäure die gelösten Basen gefällt werden. Der getrocknete Niederschlag wird bei möglichst niederer Temperatur mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei das oxalsaure Brucin ungelöst bleibt. Man löst es in heissem Wasser, entfärbt mit Thierkohle und verdampft unter Zusatz von gebrannter Magnesia zur Trockene. Dem Verdampfungsrückstand wird mit absolutem Alkohol das Brucin entzogen und durch Umkrystallisation gereinigt. Brucin.

Es bildet monocline, farblose Tafeln oder federartige Krystalle, die entwässert, bei 178° schmelzen, sich in etwa 150 Theilen siedenden Wassers lösen, alkalisch reagiren, sich in Alkohol sehr leicht (1 : 2), auch in Chloroform (1 : 7) und in Aether lösen. Nicht zu verdünnte Brucinlösungen werden durch Schwefelcyankalium und Kaliumdichromat krystallinisch gefällt; der letztere Niederschlag löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst das Brucin farblos auf (vergl. pag. 123).

Um Brucin neben Strychnin nachzuweisen, übergiesst man das Gemisch beider Basen mit concentrirter Schwefelsäure und fügt dann 1 Tropfen Salpetersäure zu;

es tritt zuerst die rothe Brucinfärbung auf; ist diese in Gelb übergegangen, so setzt man ein Körnchen Kaliumdichromat etc. zu, wo dann die Strychninreaction zum Vorschein kommt. Eine annähernde Trennung beider Basen lässt sich durch absoluten Alkohol versuchen, indem das Strychnin unlöslich ist.

Veratrinum. Veratrin. $C_{32}H_{49}NO_9$ (?). Cevadin, Veratridin.

Dieses, aus dem Sabadillasamen dargestellte und officinelle Präparat ist ein sehr inniges Gemisch zweier isomerer Alkaloide der Formel $C_{32}H_{49}NO_9$, von denen das eine krystallisirbar und in Wasser nahezu unlöslich (Cevadin, krystallisirtes Veretrin); das andere nicht krystallisirbar, in Wasser unlöslich ist (Veratridin, wasserlösliches Veratrin [vergl. Bd. III, pag. 205]).

Zur Darstellung dieses Alkaloidgemisches — des officinellen Veratrins — eignet sich vortheilhaft die Methode, den zerkleinerten Sabadillasamen unter Zusatz von etwas Calciumhydroxyd wiederholt mit Alkohol auszuziehen, von den alkoholischen Auszügen den Weingeist abzudestilliren, den Rückstand mit salzsäurehältigem Wasser aufzunehmen, die Lösung nach vollkommener Klärung durch Filtration von dem abgeschiedenen Fett und Harz zu trennen, das saure Filtrat mit Petroleumäther auszuschütteln, um auch in der Lösung zurückgebliebenes Harz zu entfernen, endlich aus der zum Sieden erhitzten, sauren Flüssigkeit das Veratrin durch Ammoniak zu fällen. Das so erhaltene Veratrin wird getrocknet, mit heissem Wasser behandelt und in verdünnter Salzsäure gelöst, abermals durch Ammoniak gefällt, in Aether aufgenommen, der nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Rückstand wieder in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt. Die ersten Ammoniakfällungen werden vortheilhaft fractionirt vorgenommen, um die anfänglich ausgeschiedenen, stärker gefärbten Antheile von der reineren Hauptmenge zu trennen.

Das officinelle Veratrin ist ein weisses, amorphes Pulver, dessen Staub häufig zum Niesen reizt; von heissem Wasser wird so viel gelöst, dass etwa 1500 Theile der Lösung 1 Theil Veratrin enthalten. Die Lösung reagirt schwach alkalisch, schmeckt brennend scharf. In frisch gefälltem Zustande ist es in kaltem Wasser reichlicher löslich, als nach dem Trocknen. Bei längerem Kochen einer kalt gesättigten, wässerigen Lösung scheidet sich das Veratrin ab und geht nach dem Erkalten nicht wieder in Lösung. Dieses Verhalten wird bei der Veratrinbereitung ausgenützt, indem man die Ammoniakfällung in der Siedhitze vornimmt. In Chloroform (1 : 2), in Alkohol (1 : 4), in Aether (1 : 10), auch in Amylalkohol und Benzol löst sich das Veratrin. Diese Lösungen reagiren stärker alkalisch. Bei 150—155° schmilzt es zu einer durchscheinenden harzigen Masse.

Zerlegung des Veratrins in Cevadin und Veratridin.

Die beiden, das officinelle Veratrin zusammensetzenden Basen erhält man durch Auflösen des (in Aether vollkommen löslichen) Veratrins in einem Becherglase in concentrirtem Alkohol, Erwärmen der Lösung auf 70°, Zumischen von warmem Wasser, bis bleibende Trübung eintritt, Wiederauflösen der Trübung mittelst starken Alkohols und langsames Verdunsten der Lösung bei 60—70°. Das abgeschiedene Krystallmehl wird gesammelt, abgesaugt, mit wenig verdünntem Weingeist gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die vom Krystallmehle getrennte Flüssigkeit wird, mit concentrirtem Alkohol versetzt, langsam verdunstet, um eine weitere krystallinische Ausscheidung zu bewirken. Dieses Verfahren wird wiederholt, bis keine Ausscheidung der krystallinischen Base mehr erfolgt. So erhält man etwa $^1/_3$ vom angewendeten Veratrin krystallinisch. Die keine Krystalle mehr abscheidende Flüssigkeit liefert beim weiteren Verdampfen bei 70° eine harzige Masse, die ihrer Zusammensetzung nach der des officinellen Veratrins entspricht, nur ist das Mengenverhältniss der Basen ein anderes. In der von dieser Harzmasse getrennten wässerigen Lösung ist das wasserlösliche Veratrin enthalten, das durch Verdampfen im Vacuum über Schwefelsäure gewonnen werden kann.

Das Cevadin bildet bei 205° schmelzende Nadeln, die leicht in kochendem, schwerer in kaltem Alkohol löslich sind, beim Aufbewahren trübe und undurchsichtig werden, durch Kochen mit weingeistiger Barytlösung in Angelicasäure und eine amorphe Base (Cevin, $C_{27}H_{45}NO_9$) gespalten werden.

Das Veratridin bildet eine amorphe, gelblichweisse, bei 150—155° schmelzende Masse, die sich in etwa 33 Theilen Wassers löst, in Aether schwer löslich ist. Der Staub reizt stark zum Husten, bei längerer Berührung mit Wasser und beim Erwärmen der wässerigen Lösung auf 100° geht es in veratrumsaures Veratroin über.

Die Reactionen dieser beiden aus dem Veratrin abgeschiedenen Basen sind im Ganzen mit jenen des officinellen Veratrins übereinstimmend (pag. 125), doch gibt das Veratridin mit Schwefelsäure und Zucker nur eine röthlichbraune Färbung.

Bitterstoffe.

Mit dieser Bezeichnung fasst man bitter schmeckende, stickstofffreie, sauerstoffhältige, aus Pflanzenstoffen gewonnene Verbindungen zusammen, deren chemische Constitution nicht so weit erforscht ist, um sie in die Gruppen der wohlcharakterisirten chemischen Verbindungen einreihen zu können.

Für die Darstellung dieser Stoffe lässt sich kein allgemeines Verfahren aufstellen, da ihre Eigenschaften und ihr Verhalten sehr verschieden ist. Um nicht-Umsetzungsproducte durch die Darstellungsweisen zu veranlassen, ist es nöthig, die Anwendung stärkerer Säuren, ätzender Alkalien, oxydirend wirkender Reagentien und höhere Temperaturen zu vermeiden. Manche Bitterstoffe lassen sich durch Gerbsäure, andere durch Bleiacetate oder durch Thierkohle vortheilhaft aus ihren wässerigen oder weingeistigen Auszügen fällen, einige scheiden sich aus den Lösungen beim Verdampfen krystallinisch aus. Häufig ist es nöthig, die Ausscheidungen vor dem zersetzenden Einflusse von Luft und Licht zu schützen.

Die Bitterstoffe sind theils amorphe, theils krystallisirbare Körper von neutraler oder saurer Reaction, im Wasser nur zum Theile löslich, von Alkohol, Aether, Chloroform werden sie meist leicht aufgenommen. Viele verhalten sich gegen Säuren und Basen indifferent, wenige bilden damit Verbindungen. Von den Glycosiden unterscheiden sie sich dadurch, dass sie bei Einwirkung von Säuren in der Wärme nicht unter Abscheidung von Zucker zersetzt, sondern meist in harzige Massen verwandelt werden. Salpetersäure bildet Nitroverbindungen, bei stärkerer Einwirkung Oxalsäure etc.

Durch Schmelzen mit Alkalien wird gleichfalls eine Zersetzung bewirkt und nicht selten Oxalsäure gebildet.

Santoninum. Santonin. $C_{15}H_{18}O_3$. Moleculargewicht 246.

Das Santonin findet sich in dem Wurmsamen vor der völligen Entwicklung der Blüthenköpfchen in einer Menge von 2—3 Procenten.

Darstellung.

Zur Gewinnung desselben kocht man 20 Theile vom ätherischen Oele befreiten, gepulverten Wurmsamen mit 7 Theilen Kalkhydrat und 80 Theilen 50- bis 60procentigen Weingeist wiederholt aus, destillirt den Alkohol ab und concentrirt die Lösung auf etwa 50 Theile. Durch vorsichtigen Zusatz von Salz- oder Essigsäure scheidet man vorerst dunkel gefärbtes Harz ab, das man abschöpft, worauf das Filtrat mit Säure schwach übersättigt wird. Es scheidet sich nach längerer Zeit in der Kälte fast die Gesammtmenge Santonin aus. Das mit wenig Wasser gewaschene Rohsantonin wird mit dem 10fachen Gewicht Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gelöst, die Flüssigkeit, zum Sieden erhitzt, abfiltrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Santonin in farblosen Krystallen aus, die, vor dem Lichte sorgfältig geschützt, zu sammeln, zu trocknen und aufzubewahren sind.

Eigenschaften. Das Santonin bildet farblose, geruchlose, bitter schmeckende, rhombische Blättchen, die bei 170° schmelzen und wenig darüber hinaus, vorsichtig erhitzt, unzersetzt sublimiren, rasch darüber erhitzt, färbt sich das Santonin vorübergehend roth. Im zerstreuten Tageslicht färbt sich das Santonin allmälig, im directen Sonnenlichte rasch gelb. Von kaltem Wasser fordert es bei 15° 5000, vom siedenden Wasser 250 Theile zur Lösung, desgleichen 44 Theile kalten, 3 Theile siedenden, 90 procentigen Alkohol, 4 Theile Chloroform, 125 Theile Aether. Auch in Essigsäure und in anderen concentrirten Säuren, in Fetten und ätherischen Oelen ist das Santonin löslich. Gelb gewordenes Santonin wird aus seinen Lösungen in Alkohol und Chloroform beim Verdunsten in farblosen Krystallen erhalten.

Aetz- und kohlensaure Alkalien und alkalische Erden lösen das Santonin unter Bildung von Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, leicht auf. Aus diesen Lösungen wird durch Salz- oder Schwefelsäure die Santoninsäure abgeschieden und kann, wenn sie sofort durch Schütteln mit Aether von diesem aufgenommen wird, als solche gewonnen werden; bleibt aber die ausgeschiedene Säure mit der sauren, wässerigen Lösung in Berührung, so verwandelt sie sich unter Abspaltung von Wasser wieder in Santonin, das als Anhydrid der Santoninsäure aufzufassen ist. Wird Santonin in heissgesättigtes Barytwasser eingetragen, so entsteht eine der Santoninsäure isomere Säure, die Santonsäure, welche jedoch nicht in Santonin zurückverwandelt wird. Eine 7 procentige Lösung des Santonins in 80 procentiger Essigsäure verwandelt sich bei 30—40 tägiger Einwirkung des Sonnenlichtes in eine linksdrehende, zweibasische Photosantonsäure und eine rechtsdrehende, einbasische Isophotosantonsäure, $C_{15}H_{22}O_5$ und $C_{13}H_{20}O_4$. Die Santoninsäure bildet, mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, ein bei 137—138° schmelzendes, isomeres Santonin. Die Santonsäure veranlasst, mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor längere Zeit gekocht, gleichfalls Metasantonine, von denen das eine bei 160°, das andere bei 212° schmilzt.

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Santonin anfänglich ohne Färbung und Zersetzung auf, nach längerem Stehen oder Erwärmen findet gelbe bis gelbrothe Färbung statt. Setzt man der erwärmten Mischung einen Tropfen Eisenchlorid zu, so tritt eine Violettfärbung auf. Gegen Kaliumpermanganat verhält sich das Santonin beständig, Chromsäure zersetzt es unter Entwicklung von CO_2 und Bildung von Cr_2O_3. Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte.

Mit einer alkoholischen Kalilösung erwärmtes farbloses Santonin färbt sich carminroth, dann rothgelb, gelbgefärbtes Santonin nimmt sofort eine gelbrothe Farbe an, die alsbald verblasst. Santoninharn erzeugt gleichfalls auf Zusatz von Aetz- oder kohlensauren Alkalien eine vorübergehende carmoisinrothe Färbung.

Bei der Prüfung des Santonins nimmt die Pharmacopoe (vergl. Bd. III, pag. 172) auf eine Beimengung von Strychnin Bedacht. Wird die aus 1 Theil des zu prüfenden Santonins in 100 Theilen Wasser und 5 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) hergestellte Mischung gekocht und nach längerem Erkalten die von dem abgeschiedenen Santonin abfiltrirte Lösung näher geprüft, so darf sie weder bitter schmecken, noch durch die allgemeinen Alkaloidreagentien verändert und insbesondere nicht nach Zusatz von einigen Tropfen Kaliumbichromatlösung getrübt werden.

Der Santoningehalt in den Santoninzeltchen lässt sich an einer Durchschnittsprobe am einfachsten durch Ausziehen der gepulverten Masse mit Chloroform ermitteln, indem nur das Santonin gelöst und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und Trocknen bei 100° dem Gewichte nach bestimmt werden kann.

Digitalin.

Unter dieser Bezeichnung gehen verschiedene pharmaceutische Präparate, welche aus den kurz vor der Blüthe gesammelten Digitalisblättern dargestellt werden, keineswegs einen einheitlichen Charakter besitzen, sondern Gemenge verschiedener in der Digitalis enthaltener Substanzen und deren Zersetzungsproducte sind. Die Art und

die Mengenverhältnisse derselben sind je nach den Darstellungsweisen verschieden, deshalb weichen auch die chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie die physiologische Wirkung der Digitaline von einander nicht unerheblich ab.

Man unterscheidet die Handelssorten zunächst in ein amorphes, in Wasser und Alkohol leicht, in Chloroform schwer lösliches Präparat — deutsches Digitalin — und in ein krystallinisches, in Chloroform leicht, in Wasser und Alkohol schwer lösliches Product — französisches Digitalin. Nach den Darstellern und den dabei befolgten Methoden unterscheidet man das Digitalin von Homolle und das Digitalin von Nativelle; letzteres ist das physiologisch wirksamere. Die Digitalisbestandtheile, die chemisch individualisirbar sind, enthalten keinen Stickstoff und gehören theils zu den Bitterstoffen, theils zu den Glycosiden. Es sind vier Verbindungen unterschieden worden (vergl. pag. 128).

Das Digitoxin, $C_{31}H_{32}O_7$, bildet farblose Nadeln, die in Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich, in Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwer löslich sind; Salzsäure löst es beim Kochen mit gelbgrüner Farbe. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit grünlich brauner Farbe gelöst; die Lösung erleidet durch Bromdampf keine Veränderung. Beim Kochen mit verdünnten Säuren liefert es keinen Zucker, es scheidet amorphes Toxiresin ab, das in Aether leicht löslich ist.

Das Digitonin, $C_{31}H_{52}O_{17}$, ist in dem deutschen Digitalin enthalten, dem es durch ein Gemisch aus gleichen Volumtheilen Chloroform und absoluten Alkohol entzogen und aus dieser Lösung durch Aether gefällt wird. Es bildet eine weisse, amorphe Masse, die in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in Aether, Chloroform und Benzol unlöslich ist. Die wässerige Lösung schäumt wie Saponinlösung. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure nimmt es unter Abscheidung von Flocken eine granat- bis violettrothe Färbung an. Diese Färbung wird auch durch verdünnte Schwefelsäure (1 : 2—3) erzeugt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braunrother Farbe, die durch Brom nicht wesentlich verändert wird. Verdünnte Mineralsäuren spalten das Digitonin unter Rothfärbung in Zucker und zwei amorphe Körper, Digitoresin und Digitoneïn, bei weiterer Einwirkung von Schwefelsäure in alkoholischer Lösung in Digitogenin, das in Chloroform und warmem absolutem Alkohol löslich ist.

Das Digitalin, $(C_5H_8O_3)_4$?, ist gleichfalls im deutschen Digitalin enthalten, scheidet sich aus alkoholischer Lösung in farblosen Drusen ab, welche im kalten Wasser schwer, leichter im heissen Wasser löslich sind. In Alkohol ist es leicht, in Aether und Chloroform schwer löslich. Kochende Salzsäure löst es mit gelbgrüner, concentrirte Schwefelsäure, bei Anwesenheit von Brom, mit rother Farbe. In alkoholischer Lösung wird es beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Digitaliresin gespalten.

Das Digitaleïn ist der Hauptbestandtheil des deutschen Digitalins, eine amorphe, gelbliche Masse, die sich in Wasser in jedem Verhältnisse zu einer schäumenden Flüssigkeit löst, ebenso in absolutem Alkohol, wenig in Chloroform. Concentrirte Salzsäure löst es mit hellgelber, concentrirte Schwefelsäure und Brom mit violettrother Farbe. Es ist gleichfalls ein Glycosid.

Das Digitalin von Nativelle besteht im Wesentlichen aus Digitoxin. Das Homolle-sche Digitalin besteht aus Digitoxin, Digitogenin und vorwiegend aus Digitalin. Beide Digitaline geben, mit einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Schwefelsäure durchfeuchtet, dann bis zum Eintritt einer gelblichen Färbung erwärmt und mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, eine grünblaue, beständige Färbung.

Das deutsche Digitalin unterscheidet sich von Homolle's Digitalin insoweit, dass der wasserlösliche Theil des Homolle'schen Präparates das deutsche darstellt, von den anderen Digitalinen aber, dass es Zersetzungsproducte der isolirt darstellbaren Bestandtheile in grösserer Menge enthalten dürfte.

Pikrotoxin. Cocculin. $C_{30}H_{34}O_{13}$.

Ist in den Kokkelskörnern enthalten. Ihr wässeriger Auszug wird durch Bleiacetat gefällt, das Filtrat entbleit man mit Schwefelwasserstoff und engt es auf ein kleines Volumen ein. Die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystallmassen werden aus heissem Wasser umkrystallisirt und dann aus siedendem starken Alkohol unter Anwendung von Thierkohle das Rohpikrotoxin durch abermaliges Krystallisiren gereinigt.

Das Pikrotoxin bildet farblose, sternförmig vereinigte, bei 200° schmelzende Nadeln, schmeckt intensiv bitter, reagirt neutral, wird vom kalten Wasser schwer, reichlicher von heissem Wasser und Alkohol gelöst, auch von Chloroform, Amylalkohol, Eisessig, Ammoniak und Alkalien; in Aether ist es wenig löslich, desgleichen in Benzol und Petroleumäther. Das Pikrotoxin reducirt in der Wärme ammoniakale Silberlösung, desgleichen die Fehling'sche Kupferlösung. Ueber dessen weitere Reactionen siehe pag. 126.

Cantharidin. $C_{10}H_{12}O_4$.

Der wirksame, blasenziehende Bestandtheil der Lytta vesicatoria und verschiedener Meloëarten etc. wird aus den gepulverten Canthariden durch Digestion und Auskochen mit der sechsfachen Menge kalihältigem Wasser (0·8 : 100) und Dialysiren der Lösung gewonnen. Die braungefärbte, dialysirte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure neutralisirt und dann mit Holzkohlenpulver zur Trockene verdunstet. Der Trockenrückstand wird behufs Bindung etwa vorhandener freier Schwefelsäure mit Baryumcarbonat verrieben und wiederholt mit Essigäther ausgekocht. Aus der erhaltenen filtrirten Lösung wird der Essigäther abdestillirt, der Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Essigäther umkrystallisirt.

Das Cantharidin bildet farblose, bei 210° schmelzende, rhombische Blättchen von neutraler Reaction, die über 210° erhitzt, in feinen, weissen Nadeln sublimiren. In Wasser ist es fast unlöslich. Gegenwart von Alkali oder von Ammoniak vermittelt die Lösung, desgleichen auch Säuren. 90procentiger Alkohol löst bei 18° 0·03, Schwefelkohlenstoff 0·06, Aether 0·11, Chloroform 1·2, Benzol 0·2 Theile. In der Siedhitze werden von diesen Lösungsmitteln reichlichere Mengen Cantharidin aufgenommen. Am besten von Chloroform, Aceton und Essigäther; Fette und ätherische Oele lösen es gleichfalls.

Das Cantharidin bildet bei längerem Erwärmen mit Kali oder Natronlauge unter Aufnahme von 2 Molecülen Wasser Cantharidinsäure, $C_{10}H_{26}O_6$, die sich mit Metalloxyden zu Salzen verbindet; das betreffende Kalisalz krystallisirt, löst sich in 25 Theilen kalten Wassers zu einer alkalisch reagirenden, stark blasenziehenden Flüssigkeit. Diese Eigenschaft ist behufs Nachweisung des Cantharidins besonders wichtig, weil sonstige charakteristische Reactionen fehlen, und andere blasenziehende Substanzen, Euphorbium, Mezereum, Cardol, ätherisches Senföl etc. durch längere Einwirkung von Alkalien so verändert werden, dass sie nicht mehr hautröthend wirken. Wird das cantharidinsaure Kali mit Säuren zersetzt, so scheidet sich unter Abspaltung von Wasser Cantharidin aus.

Glycoside.

Unter dieser Bezeichnung fasst man Verbindungen zusammen, die im Pflanzenreiche vorkommen und die Eigenschaft haben, durch verdünnte Säuren, verdünnte Alkalien, oder auch beim Erhitzen mit Wasser, oder unter dem Einfluss von Fermenten, unter Aufnahme von Wasser, eine derartige Zersetzung zu erfahren, dass einerseits Glycose, anderseits eine oder auch mehrere andere Verbindungen abgespalten werden. Statt Glycose können auch andere dem Traubenzucker nahestehende Zuckerarten oder

mannit- und gummiartige Stoffe, oder Phloroglucin das eine Spaltungsproduct darstellen, wonach man Gummide, Mannide, Phloroglucide unterscheidet.

Die meisten Glycoside bestehen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, wenige enthalten Stickstoff, vereinzelte Schwefel. Zumeist sind die neben der Glycose auftretenden Spaltungsproducte Hydroxylverbindungen, aus der Reihe der Fett- oder der aromatischen Gruppe Aldehyde, Säuren, Alkohole, Phenole. Die Traubenzucker liefernden Glycoside stellen sich als ätherartige Verbindungen der bei ihrer Spaltung auftretenden Zuckerart dar.

Behufs Gewinnung der Glycoside werden die wässerigen oder alkoholischen Pflanzenauszüge durch Zusatz von Bleizucker, von Gerbstoffen, Pflanzensäuren etc. befreit, das entbleite Filtrat zum Krystallisiren gebracht oder mit Alkohol versetzt und das Glycosid mit Bleiessig gefällt. Einige Glycoside werden directe aus den wässerigen, alkoholischen oder ätherischen Auszügen durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht.

Die Glycoside sind meist krystallisirbare, in Wasser und Alkohol mit neutraler Reaction lösliche Verbindungen, die durch Erhitzen auf 200⁰ oder darüber in ihre Componenten zerlegt werden, wobei jedoch in Folge von Mangel an Wasser nicht Glycose, sondern Glycosan gebildet wird. Die Traubenzucker liefernden Glycoside reduciren in der Wärme ammoniakale Silber-, auch die Fehling'sche Kupferlösung, und geben mit verdünnter Gallelösung und etwas concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen auf 70⁰ (die Gmelin'sche Gallensäurereaction) eine schön rothe Färbung.

In arzneilicher Beziehung beachtenswerthere Glycoside sind nachstehende:

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3 H_2O$. Amygdalin.

Das Amygdalin findet sich in den bitteren Mandeln (zu 2·5—3·5 Procent), aber auch in zahlreichen Pflanzen der Familie der Pomaceen, Amygdaleen etc., und zwar in den Samen, Fruchtbeeren, in den Blättern, Blüthen, jungen Trieben, auch in der Rinde, und wird daraus in krystallisirtem Zustande aus manchen Pflanzen aber nur als amorphe, gummiartige Masse gewonnen. Behufs der Darstellung werden die durch kalte Pressung entfetteten bitteren Mandeln mit starkem Alkohol ausgekocht, aus den geklärten Auszügen der Alkohol durch Destillation, das vorhandene Fett im Destillationsrückstand durch Ausschütteln mit Aether entfernt, das ausgeschiedene Amygdalin durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

Das Amygdalin bildet, aus Alkohol krystallisirt, wasserfreie, glänzende, weisse Blättchen, aus wässeriger Lösung abgeschieden, durchsichtige, prismatische, 3 Molecüle Wasser haltende Krystalle von schwach bitterem Geschmacke und neutraler Reaction. Es löst sich in 12 Theilen kalten, in jeder Menge kochenden Wassers, in 900 Theilen kaltem, in 11 Theilen siedendem Alkohol von 90 Procenten, nicht in Aether, bei 110—120⁰ wird es wasserfrei, bei 160⁰ beginnt es sich zu bräunen, gegen 200⁰ schmilzt es unter Zersetzung. Verdünnte Schwefelsäure spaltet es beim Erwärmen in Glycose und Cyanwasserstoff-Benzaldehyd. Dieselbe Zersetzung erfolgt, in wässeriger Lösung durch eine geringe Menge Emulsin.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Amygdalin mit violettrother Farbe. Oxydirende Mischungen bewirken Zersetzung. Braunstein und Schwefelsäure bilden Ammoniak, Kohlensäure, Benzaldehyd und Benzoësäure; Kaliumpermanganat erzeugt Cyansäure und Benzoësäure; mit Kalilauge oder Barytwasser gekocht, wird das Amygdalin unter Entwicklung von Ammoniak in Amygdalinsäure, $C_{20}H_{28}O_{13}$, verwandelt. Beim Eindampfen des Amygdalins mit concentrirter Salzsäure im Wasserbade entsteht ein, durch aus der Glycose gebildete Huminsubstanzen schwarzgefärbter Syrup, dem Aether Mandelsäure, $C_8H_8O_3$ (Phenylglycolsäure) entzieht. Unter der Einwirkung von Zink- und Salzsäure auf Amygdalin oder auf starkes Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser bildet sich salzsaures Phenyläthylamin $C_6H_5C_2H_4NH_2$, HCl. Da ein Gemenge von Benzaldehyd und Blausäure unter den gleichen Bedingungen nicht Phenyläthylamin ($C_2H_4C_6H_5NO_2$), sondern nur Methylamin bildet, so folgt, dass bei der Spaltung des Amygdalins nicht ein Gemenge von Benzaldehyd und Blausäure,

sondern eine chemische Verbindung von Benzaldehyd und Cyanwasserstoff, $C_6H_5CH(OH)(CN)$ entsteht, die bei der Bereitung des Bittermandelwassers zum grösseren Theile in seine Componenten zerfällt, aber kurze Zeit nach der Destillation wieder zum Theile regenerirt wird (vergl. pag. 155 ff.).

Colocynthin.

Colocynthin, $C_{56}H_{84}O_{23}$.

Der wirksame Bestandtheil der Coloquinthen lässt sich aus dem weingeistigen Coloquinthenextract durch Ausziehen mit Wasser und Behandeln des wässerigen Auszuges mit Bleizucker und nachfolgend mit Bleiessig, wodurch fremde Substanzen entfernt werden, und nach Entbleiung des Filtrats durch Fällung mit einer eben ausreichenden Menge Gerbsäure gewinnen. Der gerbsaure Niederschlag wird, nachdem er ausgewaschen wurde, in weingeistiger Lösung durch Bleihydroxyd zerlegt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, durch Thierkohle entfärbt, der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Rohcoloquinthin wird durch Waschen mit Aether gereinigt. Es stellt eine amorphe, gelbe, intensiv bitter schmeckende Masse dar, die unter Umständen auch in büschelförmigen Nadeln krystallisirt. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Concentrirte Schwefelsäure gibt eine hochrothe, in braun übergehende Lösung; Fröhde's Reagens nimmt es mit kirschrother Farbe auf. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und Colocynthëin; Chloroform und Amylalkohol, entziehen alkalischen Lösungen das Colocynthin.

Coniferin.

Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$.

Dieses Glycosid findet sich im Cambialsafte der Nadelhölzer im Frühjahr und im Beginne des Sommers, ist überhaupt in der Holzsubstanz, im verholzten Gewebe der Zuckerrübe und im Spargel enthalten. Der von entrindeten, frischgefällten Stämmen durch Abschaben gewonnene Saft wird zur Coagulation des Eiweisses aufgekocht, eingedampft, der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Das Coniferin bildet farblose, glänzende, schwach bitter schmeckende, bei 185° schmelzende Nadeln, die sich wenig in kaltem (1 : 200), leicht in siedendem Wasser und in Alkohol lösen, in Aether unlöslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelvioletter, in roth übergehender Färbung; Wasser scheidet ein indigblaues Harz daraus ab. Mit Phenol und concentrirter Salzsäure befeuchtet, färbt es sich besonders im Sonnenlichte intensiv blau (Phenolreaction auf mit Salzsäure befeuchtetem Fichtenspan). Verdünnte Säuren zersetzen es in der Wärme in Glycose und harzartige Körper. Durch Emulsin wird es in Glycose und in Coniferinalkohol, $C_{10}H_{12}O_3$, gespalten. Dieser bildet geruchlose, bei 73° schmelzende Krystalle, die wenig in heissem Wasser, leicht in Aether löslich sind und durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Vanillin, $C_8H_8O_3$, bilden. Kaliumpermanganat verwandelt das Coniferin in Glycovanillinsäure, $C_8H_8O_4C_6H_{10}O_5 + H_2O$, die in glänzenden bei 212° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Vanillin ist der riechende Bestandtheil der Vanilleschoten, zeigt den Charakter eines Phenols und Aldehyds und ist Methylprotocatechualdehyd, dessen Formel ist $C_6H_3(OCH_3)(OH)(COH)$. Durch nascirenden Wasserstoff geht es in Vanillinalkohol, $C_6H_3(OCH_3)(OH)(CH_2OH)$, durch Oxydationsmittel in Vanillinsäure, $C_6H_3(OCH_3)(OH)(COOH)$, über. Durch schmelzendes Kalihydrat wird es in Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2COOH$, verwandelt.

Glycyrrhizin.

Glycyrrhizin, $C_{44}H_{63}NO_{18}$, Glycyrrhizinsäure.

Ist in der Süssholzwurzel an Ammoniak und an Kalk gebunden, aber auch in anderen Pflanzen, in der Wurzel von Polypodium vulgare etc., in der Rinde von Chrysophyllum glycophlaeum etc., enthalten. Man extrahirt die klein zerschnittene russische Süssholzwurzel mit Wasser, kocht die Auszüge auf, um das Eiweiss zu coaguliren, filtrirt und fällt das Glycyrrhizin durch verdünnte Schwefelsäure. Die dunkelbraune zähe Masse wird mit Wasser gewaschen, alsdann in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gelöst, filtrirt und eingedampft. Das aus dem glycyrrhizinsauren Ammoniak dargestellte Bleisalz wird in heissem Wasser suspendirt, durch Schwefel-

wasserstoff zerlegt. Das vom Bleiniederschlag erhaltene heisse Filtrat scheidet eine süss schmeckende, sauer reagirende Gallerte aus, die zu einer braunen, hornartigen Masse eintrocknet.

Das Glycyrrhizin quillt im kalten Wasser nur auf, ist in absolutem Alkohol und in Aether fast unlöslich, ziemlich leicht in kochendem Wasser, in heissem, verdünnten Weingeist und in heissem Eisessig löslich. Es fungirt als dreibasische Säure, bildet mit Ammoniak und Kali gut krystallisirbare saure Salze, die sich durch intensiv süssen Geschmack auszeichnen. Mit verdünnten Säuren gekocht, zerfällt es in Glycyrrhetin, $C_{32}H_{49}NO_4$, und Parazuckersäure, $C_6H_{10}O_8$. Es wirkt nicht auf die Fehling'sche Lösung.

Im Handel kommt ein Glycyrrhicinum ammoniacale vor, das eine braune, amorphe, in Wasser und Alkohol, besonders auf Zusatz von Ammoniak, leicht lösliche Masse bildet, die intensiv süss schmeckt, kein chemisches Individuum ist, sondern auch Glycyrrhizinbitter und Glycyrrhizinharz enthält. Man gewinnt daraus reines, saures, glycyrrhizinsaures Ammonium durch Auflösen in siedendem Eisessig, Filtriren der heissen Lösung, die beim Stehen über Aetzkalk nach einigen Tagen Krystalle ausscheidet. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Eisessig und dreimaliges aus 90procentigem Alkohol gewinnt man die reine Verbindung.

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$. Salicin.

Ist in Weidenrinden enthalten, aus welchen es durch Ausziehen mit Wasser, Digestion des Auszuges mit Bleioxyd und Verdunsten des entbleiten Filtrats bis zum Syrup krystallisirt erhalten und durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Es bildet weisse, rhombische Nadeln oder Blättchen von bitterem Geschmack, löst sich in 28 Theilen Wasser und in Alkohol. In wässerigen Alkalien und Eisessig ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 201°, zerfällt in höherer Temperatur in Glycosan und Saliretin. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön rother Farbe, Wasser scheidet einen rothen Körper — Rutilin — ab. Salpetersäure bildet je nach der Concentration, der Dauer und den Umständen der Einwirkung verschiedene Producte: Helicin, Helicoidin, Nitrosalicylsäure, Pikrinsäure, Oxalsäure. Eisenchlorid färbt die Lösung des Salicins braun. Durch Emulsin, auch durch Speichel, wird es in Glycose und Saligenin, $C_7H_8O_2$, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Saliretin, $C_{14}H_{14}O_3$, zerlegt. Schmelzende Aetzalkalien erzeugen Salicylsäure und Phenol, Halogene bilden Substitutionsproducte.

Saponin, $C_{32}H_{54}O_{18}$, aus Saponaria, $C_{19}H_{30}O_{10}$, aus Quillaga dargestellt (Githagin, Monninin, Monesin, Polygalin, Quillagin, Senegin, Struthiin), ist in sehr vielen Pflanzen, namentlich in den Sileneen, vorhanden. Wird aus der zerkleinerten Seifenwurzel durch Auskochen mit 90procentigem Alkohol erhalten. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet es sich nach längerem Stehen ab. Der Niederschlag wird mit Aether gewaschen, in wenig Wasser gelöst, mit Barytwasser gefällt, die Fällung durch Kohlensäure zerlegt. Aus der eingedampften, wässerigen Lösung wird durch Alkohol und Aether das Salicin abgeschieden. Saponin.

Das Saponin bildet ein weisses, amorphes, neutral reagirendes, geruch- und in reinem Zustande auch geschmackloses Pulver, das in reinem Zustande auch nicht giftig ist. Dagegen ist das Quillagasäure haltende Saponin giftig, reizt als Staub zum Niesen und schmeckt stark anhaltend kratzend. In Wasser löst sich das Saponin reichlich, ebenso in kochendem Alkohol, nicht in Aether. Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln noch bei Verdünnungen von 1 : 1000 wie Seifenwasser. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothgelber, in Roth und Blaugrün übergehender Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Glycose und Sapogenin, $C_{14}H_{22}O_2$, gespalten. Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid lassen sich im Saponin 5 Atome Wasserstoff durch Acetyl ersetzen, $C_{19}H_{25}(OC_2H_3)_5O_{10}$. Durch Einwirkung von Barytwasser lässt sich aus der acetylirten Verbindung physiologisch unwirksames Saponin erhalten.

Die Quillagasäure, $C_{19}H_{30}O_{10}$, ist die giftige Modification des Saponins, wird aus den wässerigen Abkochungen der Quillagarinde mit überschüssigem Bleiacetat gefällt, der mit Bleiacetatlösung gewaschene Niederschlag so lange gewaschen, bis im Filtrate durch ammoniakale Bleiessiglösung keine Fällung mehr erzeugt wird. Hierauf wird der Niederschlag mit Alkohol gewaschen, endlich mit Schwefelsäure zersetzt. Aus dem Filtrate werden übergegangene Spuren Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, die klare Lösung fast zur Trockene verdampft, der Rückstand mit siedendem, absolutem Alkohol gelöst, das Filtrat noch vor dem Erkalten mit der vierfachen Menge Chloroform vermischt. Nach abermaligem Filtriren scheidet man durch überschüssigen Aether die Quillagasäure ab, die im Vacuum über Schwefelsäure zu trocknen ist.

Die Quillagasäure ist eine farblose, amorphe Masse, die feuchtes Lackmuspapier schwach röthet; ihr Staub reizt zum Husten, in Wasser ist sie leicht löslich, auch Alkohol löst sie, nicht aber Aether. Die alkoholische Lösung lässt sich mit der fünffachen Menge Chloroform mischen, ohne dass Trübung eintritt. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt eine dunkelrothe Färbung; durch verdünnte Schwefelsäure wird sie in Glycose und einen sapogeninähnlichen Körper gespalten.

In dem bei der Bleifällung erhaltenen Filtrate kann durch Bleiessig nach längerem Stehen eine Substanz gefällt werden — Sapotoxin — die sehr giftig wirkt, aber in ihrem chemischen Verhalten noch wenig bekannt ist.

Scillitin. Das Scillaïn, sowie die als Bestandtheile der Scilla maritima abgeschiedenen Substanzen: Scillipikrin, Scillitoxin und Scillin, sind keine chemischen Individuen, sondern Gemenge.

Kohlehydrate.

Als Kohlehydrate bezeichnet man eine Gruppe chemischer Verbindungen, die 6 Atome oder ein Multiplum von 6 Atomen Kohlenstoff enthalten, nebstdem aber Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, in dem sie Wasser bilden, und in einer Molecularzahl, die der der Kohlenstoffatome gleich oder um Eins kleiner ist. Darnach lässt sich ihre Zusammensetzung durch die einfachsten Formeln, $C_6H_{12}O_6$, $C_6H_{10}O_5$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$, ausdrücken. Die den beiden letzteren Formeln entsprechenden Verbindungen vermögen unter Aufnahme von Wasser, unter dem Einflusse von Säuren oder durch Fermente, in Verbindungen überzugehen, die ihren einfachsten Ausdruck in der Formel $C_6H_{12}O_6$ erhalten. Man kann daher nach ihrer Zusammensetzung die Kohlehydrate in drei Gruppen unterscheiden. In die I. Gruppe (Glycosen), $C_6H_{12}O_6$, fallen der Fruchtzucker (Lävulose), der Traubenzucker (Dextrose), die Lactose, das Sorbin und Eucalin; zur II. Gruppe (Saccharosen), $C_{12}H_{22}O_{11}$, zählen vorzüglich der Rohrzucker, der Milchzucker, die Maltose, Mycose, Melitose (?) und Melizitose; zur III. Gruppe (Gummosen), $C_6H_{10}O_5$, gehören die Cellulose, Stärke, Dextrin, Gummi, Glycogen, Inulin etc. Mehrere Reactionen weisen darauf hin, dass die Kohlehydrate Abkömmlinge sechsatomiger Alkohole, $C_6H_8(OH)_6$, sind und dass sie noch Alkoholhydroxyle gebunden enthalten. Den Fruchtzucker kann man durch nascirenden Wasserstoff in den sechsatomigen Alkohol Mannit, und diesen durch vorsichtige Oxydation in Lävulose verwandeln. Die der Glycosengruppe angehörigen Kohlehydrate enthalten noch fünf Hydroxyle, fungiren sonach als fünfwerthige Alkohole, nebstdem noch eine Aldehydgruppe, COH, oder eine Ketongruppe, CO, verhalten sich also auch als Aldehyde oder Ketone.

Die Kohlehydrate der Saccharosengruppe sind als Anhydride von Kohlehydraten der Glycosengruppe aufzufassen, indem aus 2 Molecülen derselben 1 Molecül Wasser ausgetreten ist. Sie enthalten 8 Hydroxyle und haben somit den Charakter achtatomiger Alkohole.

Die Verbindungen der Gummosengruppe sind gleichfalls als Anhydride anzusehen, die aus den beiden anderen Gruppen durch Austritt von 1 Molecül Wasser

entstanden sind. Bisher ist es allerdings noch nicht gelungen, aus den Saccharosen oder Glycosen durch Wasserentziehung Gummosen herzustellen, wohl aber ist die umgekehrte Reaction leicht auszuführen.

Als Reactionen, die allen Kohlehydraten gemeinsam sind, lassen sich anführen: Concentrirte Schwefelsäure löst die Kohlehydrate zum Theile unter Bildung von Sulfosäuren, bei längerer Berührung, besonders beim Erwärmen, tritt Verkohlung auf. Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf Glycosen nicht verändernd, Saccharosen und Gummosen werden in Glycosen verwandelt. Concentrirte Salpetersäure bildet den salpetersauren Aethern analoge Verbindungen, die meist explosiver Natur sind; verdünnte Salpetersäure wirkt oxydirend, je nach der Natur der Kohlehydrate werden verschiedene Oxydationsproducte, Zuckersäure, Schleimsäure, Weinsäure, Traubensäure, und als Endproduct Oxalsäure erhalten. Letztere Säure entsteht auch beim Erhitzen der Kohlehydrate mit Aetzkali. **Gemeinsame Reactionen.**

Beim Erhitzen eines Kohlehydrates in einer Proberöhre bis zur eintretenden Verkohlung bildet sich nebst anderen Zersetzungsproducten Furfurol, $C_5H_4O_2$, das einem Papierstreifen, der mit einer mit etwas Alkohol versetzten Xylidinlösung in Eisessig benetzt ist, eine intensiv rothe Färbung ertheilt. Auch beim Kochen von Kohlehydraten mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird Furfurol gebildet, das sich verflüchtigt; sammelt man die Dämpfe in einer Vorlage und schüttelt das Destillat mit Chloroform, so erhält man beim Verdampfen des letzteren einen Rückstand, der, in Alkohol gelöst, auf Zusatz von einigen Tropfen Anilin und Salzsäure gleichfalls eine rothe Färbung erzeugt.

Uebergiesst man eine kleine Menge eines Kohlehydrates mit wenig Wasser und setzt 2 Tropfen einer alkoholischen α-Naphtollösung (1 : 5) und dann ein gleiches Volum concentrirter Schwefelsäure zu, so tritt eine violette Färbung ein.

Zur Unterscheidung einzelner Kohlehydrate wird häufig die Fehling'sche Lösung benützt. Man bereitet sich dieselbe, damit sie zugleich auch quantitativen Zwecken dienen kann, derart, dass man 34·639 Gramme reinen Kupfervitriols in reinem Wasser zu 500 Cubikcentimeter löst, anderseits eine Mischung aus 60 Grammen reinem, frisch geschmolzenem Natriumhydroxyd, in etwa der gleichen Menge Wasser, und 120 Gramme reines Seignettsalz, in 300 Cubikcentimeter Wasser gelöst, in ein 500 Cubikcentimeter-Kölbchen bringt und dieses genau bis zur Marke mit Wasser füllt. Beide Lösungen werden gesondert im Dunkeln aufbewahrt und bei ihrem Gebrauche gleiche Cubikcentimeter derselben zusammengemischt. Vor jeder Probe muss eine kleine Probe durch Aufkochen mit Wasser geprüft werden, ob sie Kupferoxydul abscheidet, in welchem Falle sie zersetzt wäre.

Saccharosen. $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die zu dieser Gruppe zählenden Zuckerarten sind nicht direct der geistigen Gährung fähig, sondern müssen vorerst durch Fermente oder durch Behandlung mit stärker verdünnten Säuren invertirt, d. h. in Glycose verwandelt werden, damit sie durch die Hefe in Alkohol und Kohlensäure zerfallen. Durch alkalische Lösungen werden sie selbst bei 100° nur wenig verändert und reduciren auch die Fehling'sche Kupferlösung nur in dem Verhältnisse, als sie in Glycose verwandelt werden. Der Milchzucker steht an der Grenze dieser Gruppe, mit der er nur die Eigenschaft gemein hat, mit Hefe langsam zu gähren und durch Säuren in eine leicht gährungsfähige Zuckerart verwandelt zu werden.

Saccharum. Rohrzucker. Moleculargewicht 342.

Der Rohrzucker hat im Pflanzenreiche eine weite Verbreitung; in grösserer Menge ist er im Zuckerrohr, in der Mohr- und Runkelrübe, in den Stämmen von Ahorn-, Birken- und Palmenarten enthalten. Künstliche Bildungsweisen des Rohr-

zuckers sind bisher nicht bekannt. Zur Darstellung, welche nur fabriksmässig und nach verschieden modificirten Verfahren geschieht, wird vorwiegend der Saft des Zuckerrohrs und der Runkelrübe verwendet. Die Verarbeitung des Rübensaftes ist, weil er grössere Mengen von Eiweisskörpern, Pectin, Salzen etc. enthält, umständlicher als die des Zuckerrohres.

Handelssorten. Nach dem Grade der Reinheit unterscheidet man die Handelssorten in: Raffinade, Candiszucker, Meliszucker, Koch-Farinzucker etc. Der Raffinadezucker ist das erste Krystallisationsproduct der gereinigten Zuckerlösung und kommt in Zuckerhut- oder in Würfelform vor. Um die gelbliche Farbe zu decken, und so dessen Weisse zu erhöhen, wird er häufig mit sehr kleinen Mengen Ultramarin oder anderen blauen Farbstoffen versetzt. Der Candiszucker ist das durch langsames Erkalten erzielte zweite Krystallisationsproduct und ist meist mehr oder minder gelb gefärbt. Der Meliszucker etc. ist durch grösseren Melassengehalt gelb gefärbt, zur Gewinnung dienen die zweiten und dritten Krystallisationen. Pilé- oder Stückenzucker wird aus Melisbroden oder aus centrifugirter Zuckermasse hergestellt; letztere kommt auch als Presswürfelzucker in den Handel.

Eigenschaften. Der Rohrzucker krystallisirt bei langsamem Verdunsten in grossen, monoclinen, wasserhellen Prismen, die sich bei 100° längere Zeit ganz unverändert erhalten, bei 15° in 0·51, bei 49° in 0·4 und bei 100° in 0·2 Theilen Wasser lösen. Von 90 procentigem Alkohol erfordert 1 Theil Zucker 106 Theile bei 15°, von siedendem absolutem Alkohol sind 100 Theile nöthig. In Aether ist der Rohrzucker unlöslich. Die wässerigen Lösungen drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, bei längerem Kochen tritt eine Inversion ein. Silbernitrat, Wismuthtartrat, Quecksilberjodidlösungen, sowie die Fehling'sche Lösung wirken nicht reducirend auf frisch bereitete reine Rohrzuckerlösung, selbst nicht bei einmaligem Aufkochen.

Wird der Rohrzucker auf 160° erhitzt, so schmilzt er und erstarrt beim Erkalten zu einer blassgelben, glasartigen, hygroscopischen Masse, Gerstenzucker, die nach einiger Aufbewahrung wieder krystallinisch wird. Bei 180° erhitzt, spaltet sich der Zucker, ohne an Gewicht zu verlieren, in Dextrose, $C_6H_{12}O_6$, und in Lävulosan, $C_6H_{10}O_5$. Bei 200—220° verwandelt sich der Rohrzucker unter Entwicklung von eigenthümlich riechenden Dämpfen und Abgabe von Wasser in ein Gemisch verschiedener Körper, deren Hauptmenge der Formel $C_{12}H_{18}O_9$ entspricht, in Caramel, das eine braune, hygroskopische, nicht mehr süss, sondern bitter schmeckende Masse darstellt und als solche, sowie in alkoholischer Lösung als Zuckercouleur, zum Färben verschiedener Genussmittel verwendet wird.

Bei stärkerem Erhitzen findet vollständige Zersetzung unter Ausscheidung einer lockeren, glänzenden, schwer verbrennlichen Kohle statt.

Concentrirte Schwefelsäure färbt schon in der Kälte den Rohrzucker braun und unter Entwicklung von schwefliger Säure tritt Verkohlung ein zum Unterschied von Milchzucker und Traubenzucker. Verdünnte Säuren veranlassen eine Inversion, wobei gelb gefärbte Nebenproducte gebildet werden.

Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure werden unter Ausscheidung brauner Ulmin- oder Huminsubstanzen Ameisensäure und Lävulinsäure gebildet. Letztere, $CH_3CO(CH_2)_2COOH$, entsteht unter gleichen Bedingungen aus allen wirklichen Kohlehydraten, hat den Charakter von Säuren und Ketonen und wird durch Jodwasserstoff und Phosphor beim Erhitzen in Normalvaleriansäure überführt.

Wird Rohrzucker (auch andere Zuckerarten) mit verdünnten Säuren oder auch nur längere Zeit mit Wasser gekocht, so entstehen kleine Mengen Furfurol, $C_5H_4O_2$, die deshalb auch im Bier und im Fuselöl sich vorfinden und in erheblicherer Menge beim Destilliren von Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein gebildet werden. Das Furfurol ist der Aldehyd der Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3$, in welche sie durch feuchtes Silberoxyd verwandelt wird. Durch nascirenden Wasserstoff entsteht Furfuralkohol, $C_5H_6O_2$.

Rohrzucker, bei 50^0 mit Salpetersäure von 1·25 specifischem Gewicht behandelt, geht vollständig in Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, über; bei höherer Temperatur entsteht Weinsäure, schliesslich Oxalsäure. Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure bildet eine explosive Verbindung, die aus $(C_{12}H_{18}O_7)(ONO_2)_4$ besteht und unrichtig als Nitrosaccharose bezeichnet wird. Es sind demnach 4 Wasserstoffatome der Alkoholhydroxyle unter Ausscheidung von 4 Molecülen Wasser durch Salpetersäure ersetzt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid werden sämmtliche Wasserstoffatome des 8 atomigen Alkohols durch Essigsäure ersetzt und Saccharoseoctacetat gebildet: $4\,\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}O + C_{12}H_{22}O_{11} = 4\,H_2O + C_{12}H_{14}O_3(OCOCH_3)_8$. (Saccharoseoctacetat.)

In seiner Eigenschaft als 8 atomiger Alkohol besitzt der Rohrzucker die Fähigkeit, seine Hydroxyle ebensowohl gegen Säuren, wie gegen Metalloxyde auszutauschen und Saccharate zu bilden; solche Verbindungen sind mit Baryum, Strontium, Calcium, Blei, Eisen dargestellt. Sie besitzen alkalische Reaction und werden durch Kohlensäure zersetzt. Die Bildung der Strontium- und Calcium- und auch der Baryumsaccharate wird insbesondere in Zuckerfabriken behufs Gewinnung des krystallisirbaren Zuckers aus Melassen verwerthet, weil diese Saccharate der Inversion besser als die Zuckerlösungen bei höheren Temperaturen widerstehen. Auch mit Kali und Natron lassen sich in alkoholischer Lösung Saccharate herstellen. Aetzalkalien bräunen in der Kälte den Rohrzucker nicht, wohl aber Traubenzucker. Mit Chlornatrium bildet der Rohrzucker eine zerfliessliche krystallinische Verbindung.

Zum pharmaceutischen Gebrauche darf nur Raffinadezucker verwendet werden. Prüfung. Derselbe enthält keinen oder doch weniger als 0·05 Procent Invertzucker, der Aschegehalt soll 0·1 Procent nicht übersteigen. Melassezucker, der durch das Strontium oder Kalk- oder Barytverfahren gewonnen wurde, liefert erheblichere Aschenmengen.

Bei der Prüfung des Rohrzuckers auf seine Reinheit (vergl. Bd. III, pag. 171) ist deshalb, wenn weniger reine Zuckersorten vorliegen, sowohl auf Invertzucker (siehe Glycosen), als auf mineralische Bestandtheile Bedacht zu nehmen. Ein beträchtlicherer Ultramaringehalt hat in Fruchtsäften die Entwicklung von Schwefelwasserstoff zur Folge. Aus weingeistigen Zuckerlösungen setzt sich diese Art Beimengung leichter, als aus concentrirten wässerigen Lösungen ab.

Milchzucker. Saccharum Lactis. Lactose.

Der Milchzucker wird aus den eingedampften Molken durch Krystallisation gewonnen und das Rohproduct durch Wiederauflösen in der doppelten Menge Wasser, Klären der Lösung durch etwas zugesetzten Alaun, Abschäumen und Entfärben, wenn nöthig, mit Thierkohle, und Umkrystallisiren gereinigt.

Der Milchzucker bildet harte, zwischen den Zähnen knirschende Krystalle des rhombischen Systems, enthält 1 Molecül Krystallwasser, das erst bei 136^0 entweicht. Verdampft man eine Milchzuckerlösung im Wasserbade zur Trockene, so erhält man einen wasserfreien Rückstand.

Der Milchzucker löst sich bei 15^0 in 6—7, bei 100^0 in 2 Theilen Wasser; in verdünntem Weingeist ist er schwer, in concentrirtem und in Aether unlöslich. Die wässerige Lösung schmeckt schwach süss und dreht die Polarisationsebene nach rechts. Bei 160^0 geht er unter Gelb- bis Braunfärbung in Lactocaramel über. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt erst allmälig eine Zersetzung und Schwärzung, verdünnte Schwefelsäure bildet Traubenzucker und Lactose, Salpeter- und Schwefelsäure bilden explosiven, salpetersauren Milchzucker-Ester, indem 5 Salpetersäurereste an Stelle von Hydroxylen eingetreten sind. Verdünnte Salpetersäure erzeugt neben Zuckersäure vorwiegend Schleimsäure, $C_4H_4(OH)_4(COOH)_2$, die im kalten Wasser schwer löslich ist. Durch Bromwasser wird Milchzucker in Lactonsäure, $C_6H_{12}O_7$, verwandelt. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Milchzucker entstehen neben Mannit und Dulcit auch Alkohole der Fettreihe. Von reiner Hefe wird die alkoholische Gährung

in Milchzuckerlösung nicht eingeleitet, unter dem Einflusse von Spaltpilzen jedoch, welche den Milchzucker in Traubenzucker und Lactose verwandeln, tritt Alkohol neben Milchsäuregährung auf.

Verbindungen des Milchzuckers mit Basen sind wenig bekannt. Auf alkalische Kupfer-, Wismuthtartrat- und ammoniakalische Silberlösung wirkt Milchzucker reducirend. Die reducirende Wirkung des Milch- und des Fruchtzuckers ist indess nicht gleich. Während 10 Molecüle Traubenzucker 52·6 Molecüle CuO zu Oxydul reduciren, reduciren 10 Molecüle krystallisirten Milchzuckers 74 Molecüle Kupferoxyd. Die vollständige Reduction ist jedoch nur dann erreicht, wenn die Mischung der Kupfer- mit Milchzuckerlösung 6 Minuten lang gekocht wird.

Prüfung. Bei Prüfung des Milchzuckers ist besonders darauf zu achten, dass sich derselbe in kaltem Wasser zu einer farblosen, klaren oder doch nur wenig trüben, neutralen Flüssigkeit löse. Milchzucker von saurer Reaction ist ebenso, wie solcher von gelber Farbe und ranzigem Geruche, zurückzuweisen. Ein erheblicher Gehalt von Rohr- oder Traubenzucker gibt sich beim Behandeln mit verdünntem (70procentigem) Weingeist zu erkennen, in welchem der Milchzucker sich nur spärlich löst. Der Abdampfrückstand wird, mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung, alsbald eine dunklere Färbung erleiden, wenn er aus Rohr- oder Traubenzucker besteht, während der Milchzucker erst nach Verlauf von 1—2 Stunden nur wenig gefärbt wird.

Lactose. Lactose, $C_6H_{12}O_6$, entsteht neben Traubenzucker beim Kochen von Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure, neben Arabinose bei gleicher Behandlung von arabischem Gummi. Sie bildet prismatische Krystalle, die sich in Wasser leicht lösen, eine rechts drehende, süss schmeckende Flüssigkeit liefern, in Alkohol fast unlöslich sind, alkalische Kupferlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur reduciren; nascirender Wasserstoff verwandelt sie in Dulcit, gährt mit reiner Hefe sehr langsam.

Maltose. Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, bildet aus feinen Nadeln bestehende, harte Krystallmassen von süssem Geschmacke, wirkt rechts polarisirend, reducirt alkalische Kupferlösung langsamer als Trauben- und Invertzucker, schneller als Milchzucker, wirkt nicht auf essigsäurehältige Kupferacetatlösung, wird durch Hefe in alkoholische Gährung direct überführt, durch verdünnte Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt.

Glycosen. $C_6H_{12}O_6$.

Die Zuckerarten dieser Gruppe gehen direct durch Hefe in die alkoholische Gährung über, erleiden durch Alkalien und durch alkalische Kupferlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 100°, eine Zersetzung, finden sich im Pflanzen-, auch im Thierreich fertig gebildet vor, oder werden durch Umwandlung aus anderen Kohlehydraten und bei Spaltung der Glycoside erhalten. Sie verbinden sich mit 1 Molecüle Phenylhydrazin, $C_6H_5N_2H_3$, entsprechend den Aldehyden und Ketonen, bei gewöhnlicher Temperatur zu Hydrazonen, beim Erwärmen aber mit 2 Molecülen zu gelben, in Wasser unlöslichen Osazonen; ähnlich, wie mit Phenylhydrazin, verbinden sie sich auch noch mit Orthophenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$. Mit α-Naphtol und Schwefelsäure erzeugen sie violette Färbungen. Jüngster Zeit wurden synthetisch zuckerartige Körper der Formel $C_6H_{12}O_6$ dargestellt. (Formose, Acrose).

Traubenzucker. $C_6H_{12}O_6 + H_2O$.
Dextrose, Glucose, Glycose. Stärke-, Krümel-, Harnzucker.

Diese Zuckerart kommt in süssschmeckenden Früchten, meist begleitet von Fruchtzucker (Lävulose), im Honig und auch im thierischen Organismus vor. Der diabetische Harn enthält reichliche Mengen Traubenzucker. Bei der Spaltung der Glycoside tritt derselbe gleichfalls auf.

Dargestellt wird derselbe aus dem Honig, in besonders reiner Form aus dem Rohrzucker, fabriksmässig in grosser Menge aus der Stärke durch Inversion. Das

Fabrikserzeugniss enthält meist nur 60—70 Procente der reinen Verbindung, daneben bei scheinbar trockener Waare bis 20 Procente Wasser; geringere Sorten enthalten 10—15 Procente Dextrin und unvergährbare Umwandlungsproducte des Stärkemehls. Neuester Zeit kommt indess auch wasserfreier Traubenzucker vor, der bis 98 Procente Dextrose enthält. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol wird derselbe am besten erhalten.

Der wasserhältige Traubenzucker bildet körnig krystallinische Massen, der krystallwasserfreie bildet zu Warzen vereinigte Prismen. Derselbe löst sich bei 15° in der gleichen Menge Wasser, in etwa 2 Theilen in der Siedhitze, in 5 Theilen 85procentigem Alkohol; aus gesättigter heisser Lösung in absolutem Alkohol krystallisirt der Traubenzucker wasserfrei. Die wässerigen Lösungen drehen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, und zwar frisch bereitete Lösungen nahe doppelt so stark, als nach dem Stehen oder nach dem Aufkochen. Eigenschaften.

Der krystallisirte Traubenzucker fängt bei 60° an zu erweichen, bei 86° schmilzt er, bei 100° verliert er sein Krystallwasser, bei 160° verwandelt er sich in eine amorphe, bitter schmeckende Masse — Glycosan, $C_6H_{10}O_5$ — die sich durch Kochen mit verdünnten Säuren wieder in Traubenzucker zurückführen lässt. Bei höherer Temperatur wird er unter Wasserverlust in Caramel verwandelt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Traubenzucker und bildet Glycoseschwefelsäure, die jedoch schon bei gelindem Erwärmen verkohlt. Salpetersäure bildet Zucker- und Oxalsäure, Chlor in wässeriger Lösung Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$. Essigsäureanhydrid bildet esterartige, denen des Rohrzuckers ähnliche Verbindungen.

Aetz-, auch kohlensaure Alkalien bilden mit Traubenzucker salzartige Verbindungen, die jedoch in Berührung mit der Luft rasch Sauerstoff aufnehmen und reducirende Wirkungen verschiedener Art äussern. Nascirender Wasserstoff bildet Mannit, als dessen Aldehyd der Traubenzucker aufzufassen ist. Neben Mannit entstehen aber noch Aethyl-Isopropyl-Hexylalkohol und Milchsäure.

Die Lösungen edler Metalle werden durch Traubenzucker, besonders in der Wärme, leicht zersetzt; aus alkalischem Quecksilbercyanid und Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung wird metallisches Quecksilber abgeschieden, alkalische Kupferlösungen scheiden Kupferoxydul ab.

Auch eine Lösung von Kupferacetat wird durch Traubenzucker in der Wärme reducirt, desgleichen basisches Wismuthnitrat, Eisenoxydsalze, Ferridcyankalium bei Gegenwart von Alkali. Mit Natrium-, Calcium-, Baryumhydroxyd bildet der Traubenzucker in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Saccharate. Mit Chlornatrium bildet der Traubenzucker ansehnliche rhombische Krystalle von aus 2 oder aus 1 Molecüle Traubenzucker und 1 Molecüle NaCl bestehenden Verbindungen.

Fruchtzucker. Lävulose.

Diese Zuckerart wird am leichtesten aus Inulin erhalten, indem man dasselbe in 5 Theilen Wasser, das ein halbes Procent Schwefelsäure enthält, löst, die Lösung im Wasserbade eine Stunde lang erhitzt, hierauf durch kohlensauren Baryt die Schwefelsäure entfernt und die filtrirte Flüssigkeit zum Syrup verdunstet. Letzterer ist farblos, süssschmeckend, unlöslich in absolutem Alkohol, durch welchen schliesslich nach wiederholter Behandlung eine Krystallmasse erhalten werden kann. Die Krystalle sind rhombisch, schmelzen bei 95°, werden bei 100° eine gummiartige Masse, Lävulosan. Die wässerige Lösung wirkt linkspolarisirend, verhält sich zur Hefe und zu alkalischer Kupferlösung wie der Traubenzucker, liefert mit Salpetersäure keine Zuckersäure, sondern inactive Weinsäure, Glycolsäure und Oxalsäure, mit nascirendem Wasserstoff Mannit.

Der Invertzucker ist ein Gemisch, vielleicht eine lose Verbindung aus gleichen Theilen Trauben- und Fruchtzucker, der, weil die Lävulose stärker den polarisirten Lichtstrahl ablenkt als die Dextrose, gleichfalls, jedoch viel schwächer, linkspolarisirend wirkt. Invertzucker.

Der Honig ist eine concentrirte wässerige Lösung von Invertzucker, dem kleine Mengen Rohrzucker, Wachs, Farbstoffe, Proteïnsubstanzen, Riechstoffe, Säuren und Salze, sowie vereinzelte Pollenkörner beigemengt sind (siehe pag. 206).

Mannit. Der Mannit, Mannazucker, $C_6H_8(OH)_6$, kommt im Pflanzenreiche weitverbreitet vor, ist am reichlichsten in der Manna — dem eingetrockneten Safte der Manna-Esche — enthalten und wird daraus durch Auskochen mit Alkohol gewonnen. Er wird künstlich als Umwandlungsproduct der Lävulose, sowie bei reducirenden Gährungen, bei welchen Wasserstoff entwickelt wird, erzeugt.

Er bildet, aus Alkohol krystallisirt, seidenglänzende, feine Nadeln, aus Wasser krystallisirt, grosse, farblose, durchsichtige Prismen, die bei 165—166° schmelzen, in 6·5 Theilen Wasser von 16° sich lösen, desgleichen in heissem Weingeist. Er schmeckt stark süss. Bleibt dessen wässerige Lösung mit Platinmohr längere Zeit in Berührung, so wird er in einen gährungsfähigen Zucker, Mannitose, $C_6H_{12}O_6$, verwandelt, aus welchem, durch weitere Einwirkung von Sauerstoff, Mannitsäure, $C_6H_{12}O_7$, gebildet wird. Verdünnte Salpetersäure erzeugt aus Mannit rechtsdrehende Mannose, $C_6H_{12}O_6$, und Lävulose. Salpeterschwefelsäure bildet Nitromannit, $C_6H_8(ONO_2)_6$. Concentrirter Jodwasserstoff bildet das Jodür des Hexanalkohols, $C_6H_{13}J$. Auf 200° erhitzt, geht der Mannit unter Abspaltung von Wasser in Mannitan, $C_6H_{12}O_3$, über. Alkalische Kupferlösung wird durch Mannit nicht reducirt.

Gummosen.

Die Kohlehydrate der Gruppe, welchen die empirische Formel $C_6H_{10}O_5$ entspricht, sind als solche nicht fähig, in die Alkoholgährung überzugehen, sie müssen zuvor durch Einwirkung von Säuren in gährungsfähige Zuckerarten verwandelt werden. Nach ihrem physikalischen Verhalten kann man sie unterscheiden in Stärkearten, Gummiarten und Cellulose.

Stärke. Amylum. $C_6H_{10}O_5$.

Die Stärke ist, einige Abtheilungen der Kryptogamen ausgenommen, im ganzen Pflanzenreiche verbreitet und in gewissen Pflanzensubstanzen so reichlich vorhanden, dass ihre Gewinnung sich nur darauf beschränkt, die zerquetschten oder sonstwie zerkleinerten Pflanzenstoffe mit Wasser auszuschwemmen und die anderen Stoffe durch Sieben und Abschlämmen zu entfernen.

Die morphologischen Verhältnisse der Stärke werden in dem betreffenden Artikel, Bd. II, besprochen. Ueber das chemische Verhalten ist Folgendes hervorzuheben:

Chemisches Verhalten. Die Stärke ist in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether unlöslich, gibt aber an die beiden letzteren Lösungsmittel Spuren einer fett- oder wachsartigen Substanz ab. Wasser von 60—70° lockert die Structur der Stärkekörnchen; letztere schwellen stark an und bilden mit einer genügenden Wassermenge eine gleichmässige, durchscheinende Gallerte — Stärkekleister — die nach langem Kochen ihre schleimige Beschaffenheit verliert und eine filtrirbare Flüssigkeit liefert, welche rechtspolarisirend wirkt, bei längerer Aufbewahrung in Milchsäure übergeht. Aus der Lösung lässt sich durch Alkohol eine der Stärke isomere Verbindung — Amylogen, lösliche Stärke — abscheiden, die sich auch bildet, wenn Stärke in heissem Glycerin (1 : 16) eine halbe Stunde lang auf 190° erhitz, oder wenn selbe bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorcalcium, Jodkalium oder anderen leicht löslichen Salzen in concentrirter Lösung anhaltend geschüttelt wird. Diastase, Chlorzink und verdünnte Säuren bilden gleichfalls Amylogen, das aber alsbald in Dextrin, Maltose und Traubenzucker verwandelt wird. Wird das Amylogen getrocknet, so verliert es seine Löslichkeit in Wasser.

Wird gepulverte Stärke in verdünnter kalter Schwefelsäure oder Salzsäure einige Wochen macerirt und dann die erhaltene Lösung vom Ungelösten getrennt, der Rückstand mit Wasser, schliesslich mit Alkohol gewaschen, so erhält man ein weisses, in

siedendem Wasser lösliches Pulver — Amylodextrin — das auf Zusatz von Alkohol aus der wässerigen Lösung krystallinisch abgeschieden werden kann. Jodlösung, welche die unveränderte Stärke und das Amylogen blau färbt, ertheilt der Amylodextrinlösung nur eine violette bis rothe, und dem trockenen Amylodextrin nur eine schwach gelbe oder gar keine Färbung.

Die Verbindung des Jods mit der Stärke und ihren isomeren Umwandlungsproducten ist, wenn sie überhaupt besteht, nur eine sehr lose; man hat keine von bestimmter Zusammensetzung darzustellen vermocht. Das Jod dunstet von der Stärke ab; beim Erwärmen und auch beim Behandeln mit Alkohol wird das Jod von der Stärke getrennt. Bemerkenswerth ist es, dass eine wässerige Lösung von reinem Jod die Stärke nicht blau färbt, sondern die Anwesenheit von Jodwasserstoff, welcher im käuflichen Jod stets vorhanden ist, dazu erforderlich ist. Die klare, durch Jod blaugefärbte Amylogenlösung gibt beim Verdunsten über Schwefelsäure einen blauen Rückstand. Man gibt der Jodstärke die Formel $4\ [(C_6H_{10}O_5)\ 4\ J] + HJ$, deren Complicirtheit wohl kaum für eine Verbindung nach constanten Verhältnissen spricht.

Verdünnte Mineralsäuren, starke organische Säuren, verdünnte Alkalien verwandeln in der Kochhitze das Stärkemehl zunächst in Amylogen, dann in Dextrin, zuletzt in Traubenzucker. Diastase bildet daraus Dextrin und Maltose. Findet die Einwirkung unter 65° statt, so wird Achrodextrin gebildet, das auf Jod nicht wirkt. Als intermediäre Producte treten Amylogen, Amylodextrin und Erythrodextrin auf; letzteres entsteht statt Achrodextrin, wenn die Einwirkung der Diastase über 65° stattfand; es wird durch Jod rothbraun gefärbt. Als weiteres Umwandlungsproduct entsteht Maltodextrin, eine gummiartige, in Wasser sehr leicht lösliche Masse.

Kalkwasser, Barytwasser, Bleiessig bilden wenig charakterisirte Amylate aus Amylogenlösung, die auch durch Gerbsäure gefällt wird.

Essigsäureanhydrid bildet bei 140° Triacetylstärke, concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte die Stärke unter Bildung von Stärkeschwefelsäure, welche beim Erwärmen verkohlt. Bei längerer Einwirkung kalter Schwefelsäure auf Stärke erfolgt Spaltung in Dextrin und Traubenzucker. Concentrirte Salpetersäure löst die Stärke ohne Gasentwicklung; aus der Lösung fällt Wasser, Xyloïdin, $C_6H_9O_4(ONO_2)$, das bei 180° verpufft. Ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure bildet Dinitrostärke, $C_6H_8O_3(ONO_2)_2$. Beim Kochen von Stärke in verdünnterer Salpetersäure wird Zuckersäure und Oxalsäure gebildet.

Das Inulin, $C_6H_{10}O_5 + H_2O$, findet sich statt der Stärke in den unterirdischen Theilen vieler Compositen, unterscheidet sich von der Stärke durch seine leichte Löslichkeit in heissem Wasser, dreht die Polarisationsebene links, bildet keinen Kleister, färbt sich mit Jodlösung gelb, reducirt ammoniakale Silberlösung und geht mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, in Fruchtzucker über.

Dextrin, Stärkegummi. Die Umwandlung der Stärke in Traubenzucker erfolgt nicht sofort, sondern durch Zwischenproducte, deren erstes das Amylogen, das zweite das Amylodextrin ist; ersteres gibt in Lösung eine blaue, letzeres eine violette Färbung mit Jod. Das weitere Umwandlungsproduct Erythrodextrin erzeugt nur mehr eine rothbraune, das Achrodextrin keine Färbung mit Jod. Dieses letzte Umwandlungsproduct ist der Hauptbestandtheil des im Handel unter dem Namen Dextrin vorkommenden Präparates, dem wechselnde Mengen Erythrodextrin und Traubenzucker, mitunter auch weniger umgewandelte Stärke beigemengt sind. Dextrin.

Erzeugt wird das Handelsdextrin nach einem jener Verfahren, durch welche überhaupt die Stärke die eben erörterten Umwandlungen erfährt, durch Erhitzen (Rösten) auf 200°, durch Diastase, durch Einwirkung von geringen Mengen verdünnter Säuren, wobei darauf geachtet wird, dass die erhaltenen Producte, mit Jodlösung geprüft, keine blaue Färbung mehr erzeugen und sich in Wasser leicht auflösen.

Aus der Handelswaare stellt man sich reines Dextrin dar, indem man dieselbe wiederholt mit Alkohol auskocht, dann in Wasser löst und mit Alkohol fällt. Das ausgeschiedene Dextrin muss bei möglichst niederer Temperatur getrocknet werden, denn feuchtes Dextrin geht schon bei 70° in Traubenzucker über.

Das durch Rösten dargestellte Dextrin ist ein gelbbraunes Pulver, das durch Säuren oder Diastase bereitete Dextrin eine fast farblose, gummiartige Masse; in der gleichen Menge Wasser löst es sich zu einer schleimigen, nicht sauer reagirenden, fade süsslich schmeckenden Flüssigkeit, die durch Gerbsäure, Eisenchlorid, Borax nicht verdickt, durch Baryt und Kalkwasser, ferner auf Zusatz von Ammoniak, auch durch Bleiessig und Bleizucker gefällt wird, wie der Gummi stark klebende Eigenschaften besitzt, auf die Fehling'sche Lösung erst beim längeren Erwärmen im Wasserbad in Folge Bildung von Traubenzucker reducirend wirkt, auf mit Essigsäure versetzte Kupferacetatlösung selbst in der Wärme nicht einwirkt, mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern Zuckersäure und Oxalsäure bildet, Jod in kleiner Menge ohne Färbung aufnimmt, mit etwas grösseren Mengen je nach Beschaffenheit des Dextrins eine gelbliche oder röthliche Färbung erzeugt.

Pflanzengummi.

Die im Pflanzenreiche vorkommenden Gummiarten unterscheiden sich nach ihrem Verhalten zu Wasser in eigentliche Gummiarten, die sich in Wasser, nicht in Alkohol, Aether und Glycerin lösen, und in Pflanzenschleim, der auch in Wasser unlöslich ist. Sie bestehen zumeist aus den Kalium-, Calcium- und Magnesiumverbindungen von Kohlehydraten, welch' letztere durch Salzsäure zur Abscheidung gelangen. Ihre Lösungen drehen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts und geben mit basischem Bleiacetat Fällungen. Salpetersäure bildet Schleimsäure neben Zucker- und Oxalsäure.

Das arabische Gummi besteht aus Kalium- und Calciumverbindungen der Gummi- oder Arabinsäure, die aus der concentrirten Gummilösung durch überschüssige Salzsäure abgeschieden und durch Zusatz von Alkohol gefällt wird.

Arabin. Die Arabinsäure — Arabin auch genannt — bildet eine glasartig durchscheinende, weisse Masse, die im lufttrockenen Zustande die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5 + 2\ H_2O$, bei 100° getrocknet $C_{12}H_{22}O_{11}$ besitzt.

Das feuchte, nicht getrocknete Arabin löst sich leicht in Wasser; das getrocknete quillt nur gallertartig an, wird aber auf Zusatz von etwas Kalkwasser, Natron- oder Kalilauge gelöst. Alkohol fällt aus Lösungen die Arabinsäure nicht, erst durch Zusatz von etwas Säure oder von Salzen tritt die Fällung ein.

Der Aschegehalt des arabischen Gummi beträgt 3—4 Procente. Die verschiedenen Sorten desselben geben sich durch ein verschieden starkes Drehungsvermögen zu erkennen.

Wird arabisches Gummi längere Zeit auf 120—130° erhitzt, so verliert es seine Löslichkeit, und auch die daraus abgeschiedene Arabinsäure gibt nur eine sauer reagirende, voluminöse Masse, die auch im feuchten Zustande mit Wasser nur anquillt: Kalkwasser oder Natronlauge führen jedoch diese, Metarabin, Cerasin bezeichnete Modification wieder in gewöhnliche Arabinsäure zurück.

Das Arabin bildet mit Basen Salze, von welchen die mit Alkalien oder alkalischen Erden in Wasser löslich sind. Bleizuckerlösung bewirkt jedoch keine Fällung, sondern nur Bleiessig.

Verdünnte Schwefelsäure verwandelt beim Kochen die Arabinsäure in Lactose, $C_6H_{12}O_6$, und Arabinose, $C_6H_{10}O_5$, die nicht in Gährung versetzt werden kann. Die Fehling'sche Kupferlösung gibt einen blauen Niederschlag und wird durch Arabin nicht reducirt. Manche Gummisorten enthalten jedoch Spuren von reducirenden Kohlehydraten und bewirken dadurch eine theilweise Reduction. Eisenchlorid und Borax bilden mit Arabinlösungen eine steife Gallerte; Jodlösung bewirkt nur eine gelbe

oder braune Färbung. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt Verkohlung. Durch Dialysiren einer mit Essigsäure oder Salzsäure versetzten concentrirten Gummilösung gelingt es, die Salze von demselben zu trennen; aus dem Rückstande kann durch Alkohol Arabinsäure gefällt werden.

Um in Gummilösungen Dextrin nachzuweisen, kann man das Verhalten beider zur Fehling'schen Lösung benützen.

Das Kirschgummi, Cerasin, enthält auch Metarabin und ist deshalb in Wasser nur unvollkommen löslich. Durch Erwärmen mit Aetzkalilösung oder Kalkwasser lässt sich die Lösung herstellen, indem das Metarabin in Arabin umgewandelt wird. Im Traganthgummi ist neben etwa 8—10 Procenten Arabin noch Traganthin — Bassorin — bis 70 Procente enthalten, das eine im Wasser anquellende Gallerte bildet. Kirschgummi.

Cellulose. $(C_6H_{10}O_5)_n$?. Zellstoff.

Die Cellulose bildet den wesentlichen Bestandtheil der Zellenwandungen aller Pflanzen. Die reineren Formen derselben stellen die Baumwolle, das Hollundermark, die zubereitete Flachsfaser, das Filtrirpapier etc. dar.

Von Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien wird sie nicht gelöst. Ohne tiefergreifende Zersetzung löst sie sich in einer concentrirten Lösung von Kupferoxydammoniak auf und wird daraus durch Zusatz von viel Wasser, von Säuren und auch von Salzlösungen in Form von weissen Flocken unverändert gefällt. Sind jedoch die Zellenwände durch ein- und übergelagerte fremde Stoffe, incrustirende Substanzen, stark verdickt, so erfolgt die Lösung des Zellstoffes in Kupferoxydammoniak erst, wenn durch Behandlung mit chemischen Agentien dieselben entfernt sind. Im feuchten Zustande erleidet die Cellulose eine langsame Zersetzung.

Schwefelsäure wirkt nach der Concentration und der Dauer der Berührung verschieden ein. In kalter concentrirter Schwefelsäure quillt die Cellulose in Folge Bildung eines stärkeartigen Körpers, Hydrocellulose-Amyloid, zu einer kleisterartigen Masse an. Ist diese Umwandlung vollständig und giesst man dann die Masse in viel Wasser, so scheidet sich das Amyloid ab, das von Jodlösung blau gefärbt wird. Ungeleimtes Papier, mit einer kalten Mischung aus 1000 Theilen Schwefelsäure und 125 Theilen Wasser wenige Bruchtheile einer Minute (20 Secunden!) in Berührung gebracht und dann mit viel Wasser, endlich mit Ammoniak gewaschen, verwandelt sich in eine pergamentartige Masse, indem das entstandene Amyloid sowohl die Oberfläche, wie die Poren des Papiers verklebt. Bei längerem Verweilen der Cellulose in der concentrirten Schwefesäure findet unter Bildung von Dextrin vollständige Lösung statt, auf Zusatz von Wasser erfolgt beim Kochen die Umwandlung in Traubenzucker.

Unter der Einwirkung von Salpetersäure für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, bilden sich Cellulose-Nitrate — Nitrocellulosen. Als Endproduct der Einwirkung der Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Diese Säure bildet sich auch beim Erhitzen der Cellulose mit Kalihydrat und wenig Wasser auf 220°.

Von den Cellulosenitraten sind bisher fünf dargestellt; deren Formeln sind:

$$C_6H_9O_4(ONO_2);\ C_6H_8O_3(ONO_2)_2;\ C_6H_7O_2(ONO_2)_3;\ C_{12}H_{17}O_7(ONO_2)_3;$$
$$C_{12}H_{15}O_5(ONO_2)_5.$$

Unter diesen Verbindungen hat die sogenannte Trinitrocellulose, Pyroxylin, Schiessbaumwolle, eine besondere Wichtigkeit, da sie auch arzneilichen Zwecken und zur Bereitung des Collodiums dient.

Zur Darstellung derselben wird entfettete, bei 100° getrocknete Baumwolle in ein auf 10° erkaltetes Gemisch aus 3 Theilen Schwefelsäure (specifisches Gewicht 1·84) und 1 Theile Salpetersäure (specifisches Gewicht 1·5) eingelegt, nach 24 Stunden herausgenommen, ausgedrückt und in viel kaltem Wasser rasch vollständig ausgewaschen. Behufs Entfernung der anhaftenden Säuren, welche die Trinitro-Cellulose.

Haltbarkeit des Präparates gefährden, muss das letzte Waschen mit heissem Wasser bewirkt werden. Dem Präparate sind einige Procente Di- und Pentânitrocellulose beigemengt; sie lassen sich durch längere Digestion mit einem Gemische aus 3 Theilen Aether und 1 Theile Alkohol entfernen.

Die Trinitrocellulose ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Essigsäure, Kupferoxydammoniak, in verdünnten Aetzalkalien und Säuren. In Aceton quillt sie zur Gallerte an und geht bei grossem Ueberschuss von Aceton in Lösung. Sie explodirt bei Druck und Schlag und beim Erhitzen auf 170°. Angezündet entflammt sie ohne Detonation. Temperaturen bis 100° verträgt sie, wenn vollkommen säurefrei, ohne Veränderung. Säurehältig zersetzt sie sich, wenn sie eine Stunde lang auf 100° erhitzt oder lange aufbewahrt wird. Unter noch nicht völlig aufgeklärten Bedingungen — auch bei ursprünglich säurefreier Schiessbaumwolle — tritt eine Zersetzung während der Aufbewahrung im zerstreuten Tageslichte ein, die sich auch dadurch bemerklich macht, das das Präparat zusammensintert, mürbe zerreiblich wird, nach salpetriger Säure, die sich nach und nach durch röthliche Dämpfe bemerkbar macht, riecht und endlich zu einer amorphen, gelblichen, dicken Masse zerfliesst. Concentrirte Schwefelsäure löst die Schiesswolle allmälig unter Abgabe von Salpetersäure auf. Aetzalkalien entziehen der Schiessbaumwolle Salpetersäure; gegen Eisenoxydulsalze verhält sich dieselbe wie ein salpetersaures Salz. Unter Bildung von Eisenoxyd und Entwicklung von Stickoxyd wird Cellulose regenerirt; nascirender Wasserstoff, Schwefelammonium, Zinnoxydulnatrium und andere reducirende Agentien bewirken gleichfalls die Rückbildung in Cellulose.

Zur Darstellung von Collodium eignen sich nur Cellulosenitrate, die weniger Salpetersäure als die Trinitrocellulose enthalten, weil nur diese in Alkohol und Aether leichter löslich sind.

Zur Bereitung der Collodiumwolle verwendet man durch Auskochen mit verdünnter Sodalösung entfettete und nach dem Auswaschen getrocknete Baumwolle, indem man dieselbe in ein Gemisch aus gepulvertem Salpeter, 20 Theilen und 36 Theilen englischer Schwefelsäure bei 50° einträgt, hierauf bei etwa 30° 24 Stunden lang unter zeitweiligem Umrühren stehen lässt, dann weiter wie bei der Bereitung der Trinitrocellulose verfährt. Die deutsche Pharmacopoe gibt die Vorschrift, 400 Theile rohe Salpetersäure (specifisches Gewicht 1·38) mit 1000 Theilen Schwefelsäure, (specifisches Gewicht 1·83) zu mischen und in das auf 20° abgekühlte Gemisch 55 Theile entfettete Baumwolle einzutragen. Nach 24 Stunden lässt man das Gemisch auf einem Trichter während 24 Stunden von der überschüssigen Säure abtropfen. Die auf dem Trichter gebliebene Wolle wird bis zur Entfernung der Säure gewaschen, dann ausgepresst, bei 25° getrocknet. Zur Darstellung des Collodiums sind 2 Theile mit 42 Theilen Aether, der mit 6 Theilen concentrirtem Spiritus gemischt ist, gut zu schütteln, die erhaltene Lösung ist einige Wochen stehen zu lassen, dann die klare Flüssigkeit abzugiessen.

Bei dieser Darstellung wird vorwiegend Dinitrocellulose gebildet, der kleine Mengen Trinitrocellulose beigemengt sind. Das Präparat löst sich in einem Alkohol-Aethergemische in Essigäther und Methylalkohol auf. Die Lösung ist eine opalisirende, schleimige Flüssigkeit, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine zähe, durchsichtige, stark schrumpfende Haut zurücklässt. Die Beschaffenheit der Collodiumhaut ist von der Beschaffenheit des Lösungsmittels, bei Alkoholäther auch von dem relativen Mengenverhältnisse beider Bestandtheile der Mischung abhängig.

Durch längere Aufbewahrung wird die Collodiumwolle weniger löslich. Das Collodium mischt sich mit ätherischen und fetten Oelen. Zusatz von Ricinusöl macht die Collodiumhaut elastischer; Nitrocellulose, mit in Aether gelöstem Kampher innig gemengt, wird bei 125° zu einer plastischen Masse gepresst und als Celluloid zu mannigfachen Gegenständen verarbeitet.

Kohlenwasserstoffe.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoffe charakterisiren sich in ihrer Zusammensetzung dadurch, dass in der einen Classe die Kohlenstoffatome untereinander wie die Glieder einer offenen Kette zusammenhängen, während in der andern Classe die Kohlenstoffatome untereinander ringförmig geschlossen sind, und zwar derart, dass in geringster Zahl 6 Atome Kohlenstoff abwechselnd mit einer und mit zwei Affinitäten untereinander zusammenhängen, so dass sie nur sechs Affinitäten zur Anlagerung disponibel haben.

Die erste Classe der Kohlenwassertoffatome geht aus den sogenannten Fettkörpern hervor und kann in drei Reihen unterschieden werden, je nachdem die in denselben enthaltenen Kohlenstoffatome nur in einfacher Bindung zusammenhängen — Paraffine, Ethane — oder in welchen 2 Kohlenstoffatome durch doppelte, die übrigen durch einfache Bindung verbunden sind — Olefine, Aethylene — oder endlich Kohlenwasserstoffe, in welchen entweder 2 Kohlenstoffatome durch dreifache Bindung oder zwei Mal zwei Kohlenstoffatome je durch doppelte Bindung verkettet werden — Acetylene. Sonach lässt sich die Zusammensetzung dieser drei Reihen durch die allgemeine Formel: $C_n H_{2n+2}$, $C_n H_{2n}$ und $C_n H_{2n-2}$ ausdrücken.

Die Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Bindung sind Verbindungen der aromatischen Körper; ihr Repräsentant ist das Benzol, $C_6 H_6$, das den Kern für alle aromatischen Körper darstellt. Eine genetische Beziehung zwischen beiden grossen Classen von Kohlenwasserstoffen lässt sich unter Anderm auch dadurch nachweisen, dass 3 Molecüle Acetylen, $C_2 H_2$, die Elemente zur Bildung 1 Molecüls Benzol enthalten und thatsächlich in letzteres verwandelt werden, wenn man Acetylen durch ein rothglühendes Rohr leitet.

In pharmaceutischer Beziehung sind insbesondere aus der ersten Classe der Kohlenwasserstoffe einige Glieder der Paraffinreihe beachtenswerth, indem sie theils arzneiliche Verwendung finden, theils als Lösungsmittel und Reagentienbehelfe dienen.

Erdöl. Steinöl. Oleum petrae. Petroleum.

Unter diesen Namen wird ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen zusammengefasst, welches theils an verschiedenen Orten aus dem Erdboden hervorquillt, theils durch Borlöcher zu Tage gefördert wird. Man unterscheidet nach der Provenienz und auch nach den Bestandtheilen, die sie enthalten, vorzüglich drei Sorten: das amerikanische, das russische und das galizische Petroleum.

Das amerikanische (pennsylvanische) Rohpetroleum ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Ethanreihe, und zwar enthält es von den niedersten, bei gewöhnlicher Temperatur noch gasförmigen Gliedern, die in den höheren absorbirt sind, aufsteigend die kohlenstoffreichsten Glieder der Reihe. Nebstdem finden sich in demselben geringe Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe — bis etwa 8 Procente — und auch Spuren sauerstoff- und auch schwefelhältiger Verbindungen.

Das Rohöl stellt eine bräunliche, fluorescirende Flüssigkeit dar, deren specifisches Gewicht 0·782—0·820 beträgt, mitunter bis 0·930 steigt. Die Reinigung des Rohöles wird theils durch fractionirte Destillation, theils durch chemische Agentien — Schwefelsäure, Natronlauge — bewirkt. Die fractionirte Destillation geht der chemischen Reinigung voraus; bei derselben werden mit Rücksicht auf die Zwecke der Verwendung zunächst drei Fractionen gewonnen.

Der bis 150° übergehende Antheil bildet das Leichtöl (Petroleumnaphtha), die bis 270 und selbst 300° übergehenden Antheile bilden das Brennöl (Leuchtöl, Kerosin), die über 300° erhaltenen Antheile sind das Schweröl (Paraffin, Vaselin).

Aus der Petroleumnaphtha gewinnt man durch fractionirte Destillation Rhigolen, zwischen 18—37° siedend, Canadöl siedet bei 37—50°, Petroleumäther bei 50—60°, Petroleumbenzin (Gasolin) bei 60—80°, Ligroin bei 80—120° und Terpentinölsurrogat bei 150°. Petroleum-naphtha.

Petroleumäther. Der mit dem Namen Petroleumäther bezeichnete Antheil zeigt nichts weniger als die chemischen Charaktere der Verbindungen, welche im wissenschaftlichen Sinne Aether genannt werden. Er enthält noch Producte, die unter 50° sieden, und besitzt ein zwischen 0·650—0·660 schwankendes specifisches Gewicht; als wesentlichste Bestandtheile enthält er die Kohlenwasserstoffe Pentan, C_5H_{12}, und Hexan, C_6H_{14}. Er stellt eine sehr bewegliche, farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit dar, die ausserordentlich leicht entflammbar, mit Wasser nicht mischbar ist. Er löst sich in etwa 3 Theilen Alkohol, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in fetten Oelen in allen Verhältnissen. Unter dem Einflusse von Licht und Luft nimmt er Sauerstoff auf, in Folge dessen Siedepunkt und specifisches Gewicht desselben sich erhöhen. Seiner leichten Entzündlichkeit wegen muss er wohl verschlossen aufbewahrt und darf keine Flamme oder ein glühender Körper in seine Nähe gebracht werden.

Guter Petroleumäther soll, auf Papier getröpfelt, schnell und vollständig verdampfen, keinen Geruch oder fettigen Rand zurücklassen, mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, sich weder erwärmen, noch schwärzen oder bräunen (sauerstoffhältige Verunreinigungen, Braunkohlenbenzin), auch in weingeistigem Ammoniak gelöstes Silbernitrat beim Eintauchen in warmes Wasser nicht reduciren.

Benzin.

Petroleumbenzin. Das mit der Benennung Benzin (nicht mit dem Steinkohlenbenzin — Benzol — zu verwechseln) ausgezeichnete Product ist der zwischen 60—80° siedende Antheil der rohen Petroleumnaphtha; oft kommen jedoch im Handel auch Benzine vor, deren Siedepunkte ausserhalb dieser Grenze liegen. Es enthält die Kohlenwasserstoffe Hexan und Heptan, C_6H_{14} und C_7H_{16}; das specifische Gewicht desselben liegt zwischen 0·68—0·80. In den Löslichkeitsverhältnissen unterscheidet es sich vom Petroleumäther nur dadurch, dass es von 90procent. Weingeist 5—6 Theile zur Lösung fordert; auch in seinen sonstigen Eigenschaften zeigt es kein wesentlich abweichendes Verhalten. Mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure bildet es nicht, wie das Benzol, Nitroverbindungen, sondern bleibt vielmehr wesentlich unverändert. Das für technische Zwecke dargestellte Benzin enthält die bei 80—120° siedenden Kohlenwasserstoffe; die bis 130° übergehenden Fractionen stellen das Ligroin dar.

Das Oleum petrae der Pharmacopoeen ist ein dünnflüssiges, nicht rectificirtes Naturproduct von gelblicher oder röthlicher Farbe, eigenthümlichem Geschmacke nach Erdharzen, blauer Fluorescenz; specifisches Gewicht 0·750—0·850; enthält auch aromatische Kohlenwasserstoffe und Erdharze. Es beginnt bei etwa 90° zu sieden, löst sich in 90procentigem Alkohol nur wenig, verdickt langsam an der Luft.

Paraffin. Das Paraffin stellt ein über 300° siedendes Gemenge von festen Kohlenwasserstoffen dar. Es ist in den natürlichen Erdölen in grösserer und kleinerer Menge enthalten, findet sich spärlich in den verschiedenen Theerarten, kommt natürlich unter der Bezeichnung Ozokerit (Erdwachs) in verschiedenen Gegenden vor und wird auch aus den Producten der trockenen Destillation des bituminösen Schiefers, mancher Braunkohlen und des Torfs gewonnen. Dessen Zusammensetzung ist je nach dem Materiale und der Art der Destillation eine verschiedene. Das aus dem amerikanischen Petroleum gewonnene Paraffin enthält nur Kohlenwasserstoffe der Ethanreihe von $C_{18}H_{38}$ angefangen; die Kohlenwasserstoffe bis zum Hekdekan, $C_{16}H_{34}$, sind bei gewöhnlicher Temperatur noch flüssige Körper. Aus indischem Steinöl, aus Ozokerit und aus den Destillationsproducten des Torfs und der Braunkohle gewonnenes Paraffin enthält auch Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe.

Das vorzüglich in Galizien natürlich als Ozokerit vorkommende Paraffin hat eine wachsgelbe bis dunkelgrünliche, braune Farbe und schmilzt zwischen 50—70°. Weil die kohlenstoffreicheren Ethane bei der Destillation sich in niederer zusammengesetzte Kohlenwasserstoffe umwandeln, die Mehrgewinnung jedoch gegenwärtig für

festes Paraffin weit vortheilhafter ist, so wird die Reinigung des Ozokerits nur mehr zum Theile durch Destillation, und zwar im luftverdünnten Raume oder mit überhitzten Wasserdämpfen ausgeführt, wogegen die härteren Sorten einer chemischen Reinigung durch Behandeln mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure bei 200° und Entfärben der entsäuerten Masse mit den kohligen Rückständen der Blutlaugensalzfabrication unterzogen werden. Das so gewonnene Product kommt als Ceresin in den Handel.

Das Paraffin bildet im gereinigten Zustande eine geruchlose, durchscheinend glänzende Masse von bläulich-weisser Farbe, fühlt sich wenig fettig an, ist härter als Talg, weicher als Wachs, schmilzt je nach seinem Gehalt an festen Kohlenwasserstoffen höherer oder niederer Zusammensetzung zwischen 40—85°. Aus Ozokerit dargestelltes Paraffin zeigt Schmelzpunkte zwischen 70—85°. Das specifische Gewicht variirt zwischen 0·875—0·925. Es löst sich schwer in Alkohol (3 : 100), leicht in den anderen Lösungsmitteln: Aether, CS_2, Chloroform, Petroleumäther, Benzin, und krystallisirt aus gesättigten Lösungen in rhombischen, blätterigen Krystallen, mischt sich beim Zusammenschmelzen mit Wallrath, Wachs, Harzen und Fett, widersteht bei gewöhnlicher Temperatur Säuren und Alkalien. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es erst bei anhaltendem Erwärmen zersetzt. Salpetersäure erzeugt fette Säuren. Die Halogene (Chlor, Brom) bilden, mit geschmolzenem Paraffin in Berührung, Substitutionsproducte.

Paraffinum liquidum und solidum.

Die deutsche Pharmacopoe hat ein Paraffinum liquidum und solidum aufgenommen. Vom Paraffinum liquidum verlangt dieselbe, dass es kein geringeres specifisches Gewicht als 0·840 besitze und nicht unter 360° siede. Es wird bei der Ozokeritdestillation aus den flüssigeren Producten gewonnen, die unter der Bezeichnung Ozokeritöl im Handel vorkommen. Die Handelswaare siedet bei 300° und das specifische Gewicht liegt zwischen 0·840—0·890. Zur Gewinnung dieses Präparates eignen sich vorzüglich die hochsiedenden Theile des russischen Petroleums, die im Wesentlichen aus den Kohlenwasserstoffen der Formel $C_n H_{2n}$ bestehen. Das officinelle Präparat soll nicht fluoresciren und neutral reagiren, geruchlos sein.

Das Paraffinum solidum soll zwischen 74—80° schmelzen, eine weisse mikrokrystallinische Masse bilden. Specifisches Gewicht 0·918. Concentrirte Schwefelsäure soll während eines Tages, mit beiden Paraffinen bei der Temperatur des Wasserbades in Berührung, sich weder gelb noch braun färben und auch das Paraffin selbst nicht verändern.

Vaselinum. Vaseline (Cosmoline).

Dieses Präparat ist in die österreichische Pharmacopoe aufgenommen, da es wegen seiner chemischen Indifferenz, welche alle Paraffine auszeichnet, und wegen seiner weichen, geschmeidigen Beschaffenheit für zusammengesetzte Salben eine sehr geeignete Grundlage abgibt.

Zur Darstellung desselben werden die halbflüssigen Rückstände der Petroleumdestillation verwendet, indem dieselben in offenen Kesseln an der Luft so lange erhitzt werden, bis sie vollkommen geruchlos geworden sind; alsdann entfärbt man sie mit Thierkohle bei etwa 50°.

Die Vaseline ist eine geruch- und geschmacklose, neutral reagirende, salbenartig weiche, weisse oder gelbliche, nicht ranzig werdende Masse, die je nach der Beschaffenheit des Petroleums, aus dessen Rückständen sie gewonnen wird, Schmelzpunkte zeigt, welche zwischen 33—45° liegen. Die specifischen Gewichte variiren zwischen 0·860—0·880. Sie besteht aus einem wechselnden Gemisch flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe; absorbirt, auf 110° längere Zeit erhitzt, Sauerstoff und nimmt in Folge dessen auch einen sauren Geruch und saure Reaction an.

Das Unguentum Paraffini der deutschen Pharmacopoe, durch Zusammenschmelzen von 1 Theil Paraffinum solidum und 4 Theilen Paraffinum liquidum bereitet,

ist durch eine geringere Homogenität vom natürlichen Vaseline unterschieden. Beim Schmelzen übergeht es sofort aus dem breiförmigen in den flüssigen Zustand, beim Erkalten stellen sich krystallinische Ausscheidungen ein.

Kaukasisches Petroleum.

Das kaukasische (russische) Rohpetroleum enthält, abweichend von dem amerikanischen, weniger Ethane, sondern gegen 80 Procente Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n}$, die jedoch nicht Olefine (pag. 629), sondern nur denselben isomere Verbindungen sind; sie werden Naphthane genannt und als hydrirte, aromatische Kohlenwasserstoffe angesehen, bei welchen durch Addition von Wasserstoff die doppelten Bindungen in einfache aufgelöst worden sind, die ringförmige Bindung aber erhalten blieb. Sie unterscheiden sich von den Olefinen dadurch, dass sie von concentrirter Schwefelsäure nicht gelöst werden und dass die Halogene nicht Additions-, sondern Substitutionsproducte bilden. Mit Salpeter-Schwefelsäure in der Wärme bilden sie echte Nitrokörper. Das russische Petroleum enthält auch gegen 10 Procent aromatische, dem Benzol homologe Kohlenwasserstoffe, keine Kohlenwasserstoffe der Fettkörper, Spuren von Phenolen und einen sauerstoffhältigen Körper von neutralem, theilweise saurem Charakter.

Galizisches Petroleum.

Das galizische Petroleum enthält als Hauptbestandtheil Ethane, jedoch sind die Mengenverhältnisse zwischen den bei fractionirter Destillation erhaltenen Producten sehr wechselnd: 3—10 Procente leicht flüchtige, 50—60 Procente Brennöle, 30—37 Procente schwere Oele und Rückstände. Daneben finden sich auch erhebliche Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen und hydrirte aromatische Kohlenwasserstoffe. Olefine scheinen zu fehlen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Benzol.

Das Benzol, $C_6 H_6$, Moleculargewicht 78, tritt unter den Producten der trockenen Destillation vieler organischer Körper auf, findet sich in beträchtlicher Menge im Steinkohlentheer und kommt auch natürlich in einigen Erdölen, insbesondere in dem von Burmah, dem sogenannten Rangoontheer, vor.

Der Steinkohlentheer wird durch Destillation in drei Fractionen zerlegt:

Das leichte Steinkohlentheeröl, bis etwa 360° übergehend, ist specifisch leichter, als Wasser, enthält das Benzol und dessen Homologe.

Das schwere Steinkohlentheeröl sinkt im Wasser unter, wird zwischen 160—300° gesammelt und ist die Fundgrube für die Phenole, für das Anilin, für die Pyridinbasen etc.

Die festen Kohlenwasserstoffe werden bei Temperaturen bis 400° abgeschieden, enthalten das Naphtalin, $C_{10}H_8$, Acenaphten, $C_{10}H_{10}$, Fluoren, $C_{13}H_{10}$, Anthracen, $C_{14}H_{10}$, Phenanthren, $C_{14}H_{10}$, Pyren, $C_{16}H_{10}$, und Chrysen, $C_{18}H_{10}$.

Das im Handel vorkommende Benzol wird fast ausschliesslich aus dem Steinkohlentheer gewonnen. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, eigenartig riechende Flüssigkeit, die bei 0° erstarrt und rhombische Blätter bildet, die bei 5° schmelzen. Das specifische Gewicht ist 0·884 bei 15°, es siedet bei 80·5°; in Wasser ist es unlöslich; es mischt sich sehr leicht mit Alkoholen, mit Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen.

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 280° wird das Benzol unter Auflösung der doppelten Kohlenstoffbindung in Hexahydrobenzol, $C_6 H_{12}$, eine bei 69° siedende Flüssigkeit verwandelt. Diese Verbindung und ihre Homologen sind der Hauptbestandtheil des russischen Petroleums. Das Benzol bildet den Kern der aromatischen Verbindungen; die Schilderung der Reactionen der bei denselben hervorgehenden Derivate des Benzols umfasst den grössten Theil der Chemie der aroma-

tischen Körper überhaupt, weshalb für ein näheres Eingehen in dieselbe hier kein Raum ist. Bemerkt sei blos, dass oxydirende Agentien das Benzol wenig angreifen, dass Kaliumpermanganat neben anderen Producten Oxalsäure; Braunstein- und Schwefelsäure aber Benzoësäure, Phtalsäure und Ameisensäure bildet, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd kleine Mengen Phenol erzeugen, das auch beim Schütteln von Benzol in Natriumhydroxyd und Luft ebenfalls entsteht.

Im Handelsbenzol ist häufig eine schwefelhältige Verbindung, bis 0·5 Procent und mehr, C_6H_4S, Thiophen genannt, enthaltend. Reines Benzol wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht gefärbt; enthält es aber Thiophen, so nimmt es eine braune Farbe an; fügt man ein Kryställchen Isatin zu, so geht das Gemisch in Grün und Blau über, indem Indophenin entsteht. Dieses Verhalten kann auch dazu benützt werden, Petroleumbenzin vom Benzol, mit dem es so häufig verwechselt wird, zu unterscheiden, oder eine Beimengung von Benzol im Benzin zu entdecken.

Die Homologen des Benzols, das Toluol, C_7H_8, das Xylol, C_8H_{10}, Pseudocumol und Mesitylen, C_9H_{12}, Durol und Cymol, $C_{10}H_{14}$, etc., entstehen, indem ein oder mehrere Wasserstoffatome des Benzols durch einatomige Alkoholradicale ersetzt werden. Sie zeigen in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Benzol und bilden namentlich mit dem Anwachsen des Kohlenstoffs zahlreiche Isomerien.

Naphtalinum. Naphtalin. $C_{10}H_8$.

Das Naphtalin wird bei der trockenen Destillation organischer Substanzen, wenn die dampfförmigen Destillationsproducte durch glühende Röhren streichen, erhalten. Es wurde auch im Erdöle von Rangoon gefunden.

Man reinigt das Rohnaphtalin durch Vermischen des geschmolzenen Naphtalins mit 5—10 Procenten concentrirter Schwefelsäure und 5 Procenten fein gepulverten Braunsteins, Erhitzen auf dem Wasserbade, bis keine Einwirkung mehr erfolgt, Umschmelzen der Masse im Wasser und dann durch Destillation, wobei die bei 210—230° übergehenden Antheile für sich gesammelt werden.

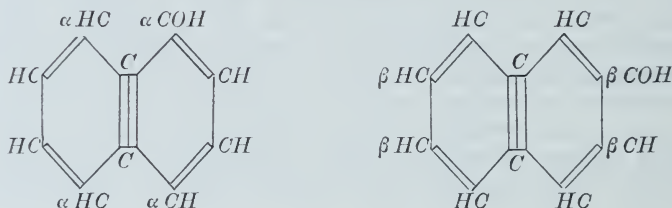
Das Naphtalin bildet grosse, glänzende, dünne, farblose Blätter, die bei 79·2° schmelzen, einen eigenthümlichen, unangenehm aromatischen Geruch und brennenden Geschmack besitzen. Es siedet bei 218°, verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht mit den Wasserdämpfen. In Wasser ist es unlöslich, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether, auch in Chloroform, Benzin und Paraffinöl löslich. Durch Schwefelsäure wird es in der Wärme des Wasserbades unter Bildung von Mono- oder Disulfonaphtalinsäure nicht gefärbt. Durch Schwefelsäure und Braunstein entsteht Phtalsäure, $C_8H_6O_4$, und Dinaphtyl, $(C_{10}H_7)_2$. Salpetersäure mässiger Verdünnung bildet Phtalsäure, concentrirte Säure Nitronaphtalin, aus welchem durch Reduction Amidonaphtalin und Naphtylamin hervorgehen. In Eisessig gelöstes Naphtalin bildet, mit concentrirter Chromsäure behandelt, Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$. Aus den naphtalinsulfosauren Salzen lassen sich Hydroxylderivate des Naphtalins, $C_{10}H_7OH$, Naphtole, erhalten.

Seiner Zusammensetzung nach betrachtet man das Naphtalin als eine aus zwei zusammengelagerten Benzolkernen hervorgegangene Verbindung, in welcher zwei Kohlenstoffatome, die untereinander doppelt gebunden sind, jedem Kerne gemeinsam sind.

β-Naphtolum. Betanaphtol. Isonaphtol. $C_{10}H_7OH$.

Die Naphtole stehen zum Naphtalin in denselben genetischen Beziehungen, wie das Phenol zum Benzol; wie bei diesem ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt ist, so ist auch bei jenem in einem Benzolkern an Stelle eines Wasserstoffatoms die Hydroxylgruppe getreten. Da jedoch im Naphtalin nicht alle Wasserstoff-

atome, sondern nur je vier untereinander bezüglich ihrer Substituirung gleichwerthig sind, indem die Kohlenwasserstoffgruppen CH, welche mit, den beiden Kernen gemeinschaftlichen zwei Kohlenstoffatomen, in directer Bindung stehen, von jenen CH-Gruppen zu unterscheiden sind, welche nur indirect damit zusammenhängen, so müssen sich bei Monosubstitutionsproducten Isomerien ergeben, je nachdem der Ersatz in der einen CH-Gruppe oder in der anderen stattgefunden hat. Man bezeichnet als α-Derivate diejenigen, bei welchen die substituirende Gruppe mit einem Kohlenstoffatom, das direct mit dem doppelt gebundenen Kohlenstoffpaar verbunden ist, sich verbindet, wogegen die β-Derivate dem anderen Fall angehören. Für die Naphtole würden sich demnach folgende zwei Structursymbole ergeben:



in welchen übrigens nicht angedeutet sein soll, dass das den Wasserstoff substituirende Hydroxyl gerade an das in der Formel gewählte Kohlenstoffatom gebunden sei; es kann dasselbe auch an den anderen, gleichwerthigen, mit α, beziehungsweise β bezeichneten Kohlenstoffatomen angelagert sein.

Darstellung der Naphtole. Die Naphtole entstehen durch Zersetzung der Diazonaphtalinsalze mit kochendem Wasser oder durch Schmelzen der naphtalinsulfosauren Salze mit Aetzkali. Letztere Methode wird fabriksmässig ausgeführt. Wirkt concentrirte Schwefelsäure mehrere Stunden auf Naphtalin bei 80—90°, so tritt unter Ausscheidung von Wasser der Schwefelsäurerest, SO_3H, vorwiegend in die α-Stellung und bildet α-Sulfonaphtalinsäure; lässt man jedoch die Einwirkung bei höherer Temperatur (160°) gleichfalls mehrere Stunden vor sich gehen, so wird die β-Säure gebildet. Da stets beide Sulfosäuren entstehen, so benützt man die verschiedene Löslichkeit der Calciumsalze, um sie von einander zu trennen. Das α-sulfonaphtalinsaure Calcium ist leicht löslich, das β-Salz ist in Wasser schwerer löslich. Man stellt mittelst Soda aus den Calciumsalzen Natriumsalze dar und erhitzt diese in einem Gemische aus dem doppelten Gewichte Aetznatron und wenig Wasser auf 300°. Die Schmelze enthält Natriumsulfat und Naphtolnatrium, aus welchem durch Salzsäure das Naphtol abgeschieden wird, das man durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether oder Benzol reinigt. Da für arzneiliche Zwecke insbesondere nur β-Naphtol verwendet wird, so ist bei dessen Darstellung die Operation so einzuleiten, um durch die eingehaltene höhere Temperatur (bis etwa 200°) nur dieses zu erhalten.

Eigenschaften des β-Naphtols. Das β-Naphtol bildet farblose, monocline Blättchen oder ein weisses, krystallinisches Pulver, ist fast geruchlos, schmilzt bei 122—123°, siedet bei 294° und ist mit den Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig. In etwa 1000 Theilen kalten und in 75 Theilen heissen Wassers ist es löslich. Die Lösung schmeckt kräftig aromatisch und färbt sich bei anhaltendem Kochen braun. In Alkohol und Aether, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich. Die wässerige Lösung zeigt auf Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge eine bläulich-violette Fluorescenz; längere Zeit der Luft ausgesetzt, scheidet sich ein brauner Absatz ab.

Chlorkalk erzeugt in wässeriger Lösung keine oder nur schwach gelbliche Färbung, Chlorwasser eine weisse Trübung, die auf Zusatz von Ammoniak unter Grünfärbung verschwindet; allmälig fallen braune Flocken nieder. Eisenchloridlösung ruft eine grünliche Färbung hervor; nach einiger Zeit folgt die Abscheidung weisser Flocken von β-Dinaphtol, $C_{20}H_{12}(OH)_2$. Wird β-Naphtol mit der doppelten Menge

concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt und die entstandene Naphtolsulfosäure in Wasser aufgenommen und mit Bleicarbonat neutralisirt, so erzeugt die abfiltrirte Lösung mit Eisenchlorid eine braunviolette Färbung.

Das α-Naphtol zeigt in seinen Eigenschaften ein vielfach abweichendes Verhalten. Es krystallisirt in monoclinen Nadeln, riecht phenolartig, schmilzt bei 95° und siedet bei 278—280°; löst sich auch in heissem Wasser wenig und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Auf Zusatz von Ammoniak wird die wässerige Lösung gelb, fluorescirt aber nicht. Chlorkalk erzeugt in wässeriger Lösung eine tiefdunkelviolette Färbung; Chlorwasser bewirkt einen weissen Niederschlag, der sich in Ammoniak mit bläulicher Farbe löst. Eisenchlorid scheidet einen weissen, bald violett werdenden Niederschlag von α-Dinaphtol aus. Concentrirte Schwefelsäure bildet α-Naphtalinsulfosäure, deren Bleisalz eine schön grüne Färbung durch Eisenchlorid gibt. Beide Modificationen des Naphtols, in Natronlauge vom specifischen Gewicht 1·16 im Verhältnisse von 0·05 Grammen in 2 Cubikcentimeter gelöst und im Wasserbade auf die Hälfte verdunstet, erzeugen, nachdem die Schale vom Wasserbade entfernt ist, auf Zusatz eines Tropfens Chloroform eine schön blaue, in der Wärme verschwindende Farbe, die auf neuen Zusatz von Chloroform wieder hervorgerufen wird. des α-Naphtols.

Neben arzneilicher Verwendung werden die Naphtole zur Herstellung zahlreicher Farbstoffe verwendet.

Aetherische Oele.

Die ätherischen Oele sind zumeist Gemenge chemisch differenter, flüchtiger Verbindungen, die in phanerogamen Pflanzen fertig gebildet vorkommen, oder aus Pflanzenerzeugnissen, Bitterstoffen, Glycosiden etc. unter Einwirkung von Fermenten oder Säuren oder von beiden als Spaltungsproducte hervorgehen. Die Bestandtheile der ätherischen Oele sind ihrer chemischen Natur nach noch wenig erforscht, und lassen sich keine gemeinsamen chemischen Charaktere, nach welchen sich dieselben bestimmen und in das System ordnen liessen, hervorheben. Sie bilden keine scharf begrenzte Gruppe von Körpern, haben auch nur gewisse äusserliche physikalische Merkmale gemeinsam, nach welchen sie in die Classe „Aetherische Oele“ eingereiht werden; so wie ihre chemische Natur ermittelt ist, werden sie wieder ausgeschieden, daher das ätherische Senföl als Schwefelcyanallyl bei den Allylverbindungen, das Bittermandelöl bei den Benzoylverbindungen abgehandelt wird.

Das einzelne ätherische Oel ist fast stets ein Gemisch von mindestens zwei verschiedenen Verbindungen, deren eine unter Umständen nur in sehr kleiner Menge vorhanden sein kann, und deren quantitatives Verhältniss innerhalb gewisser Grenzen schwankt. Die grössere Zahl der ätherischen Oele enthält flüssige Kohlenwasserstoffe von den empirischen Formeln C_5H_7 und C_5H_8, selten jedoch allein, meist mit anderen, namentlich Sauerstoff haltenden Verbindungen gemischt.

Gewinnung der ätherischen Oele.

Die Gewinnung der ätherischen Oele wird in verschiedener Art ausgeführt. Einige, so die aus den Fruchtschalen der Aurantiaceen, gewinnt man durch Pressung, und zwar besonders bei solchen, bei denen die Feinheit des Geruches durch die Destillation beeinträchtigt wird, andere, nur in sehr geringer Menge in Vegetabilien enthaltene, entzieht man letzteren mittelst Fettes oder fetten Oeles, und zwar entweder durch Infusion oder Maceration oder durch Enfleurage; letztere wird bei ätherischen Oelen angewendet, die Erwärmung nicht vertragen. In beiden Fällen werden die ätherischen Oele nicht als solche isolirt gewonnen, sondern als Pomaden oder Extraits in den Handel gebracht. Bei der Infusion oder Maceration wird das Fett von Schmalzconsistenz im reinsten nicht rancigem Zustande mittelst Wasserdämpfen in doppelwandigen Kesseln geschmolzen, mit den zu extrahirenden Blüthen unter Umrühren vermengt, der Fettauszug ausgepresst, durch Absitzenlassen und

Coliren geklärt. Bei der Enfleurage werden die frischen Blüthen zwischen Glasplatten, die beiderseits mit reinstem Fett überzogen sind, gebracht und hürdenartig übereinander geschichtet, mittelst starker Rahmen, innerhalb welcher eine Pressung der Platten nicht stattfinden kann, abgeschlossen, die Blütheneinlagen werden öfter erneuert. Dabei nimmt das Fett das Parfum auf und wird dann, wenn man Extraits bereiten will, dasselbe mit Alkohol extrahirt.

Die gewöhnlichste Methode der Gewinnung der ätherischen Oele besteht in der Destillation, indem man die frischen oder die getrockneten Pflanzentheile zerkleinert, mit Wasser oder durch Durchleiten gespannter Wasserdämpfe erhitzt. Die Wasserdämpfe beladen sich mit ätherischem Oele und sammeln sich in der Vorlage, soweit sie nicht im Wasser gelöst sind, entweder auf der Oberfläche oder am Boden des Destillates, je nach ihrem specifischen Gewichte an. Um das im Wasser gelöste Oel zu gewinnen, scheidet man dasselbe entweder durch Zusatz von Chlornatrium ab, oder man verwendet dasselbe bei der Destillation über ein neues Quantum von Vegetabilien — Cohobation — oder man rectificirt das ölhältige Wasser für sich. Hat man schleimige Destillate erhalten, so saugt man aus denselben das ätherische Oel mittelst Baumwolle ab.

Zum Extrahiren von ätherischen Oelen aus manchen Pflanzenstoffen verwendet man auch sehr leicht flüchtige, flüssige Verbindungen, z. B. Methylchlorid, Aethylchlorid, unter Anwendung von Vacuumapparaten.

Concentrirtere ätherische Oele, in welchen die sauerstoffreicheren Bestandtheile in Folge Entfernung der sauerstofffreien Terpene vorwalten, und die sich durch angenehmeren, intensiveren Geruch und auch Geschmack auszeichnen, werden durch ein besonderes patentirtes Verfahren in Pirna von H. Haensel hergestellt. Sie besitzen ein höheres specifisches Gewicht, eine grössere Löslichkeit in verdünntem Alkohol und auch in Wasser, als die nach gewöhnlichem Verfahren dargestellten Oele.

Zusammensetzung. Nach den elementaren Bestandtheilen unterscheidet man sauerstofffreie und sauerstoffhältige ätherische Oele; ihnen schliessen sich die wenigen stickstoff- und die schwefelhältigen Oele an. Die Mehrzahl derselben besteht nur aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, Terpenen, Elaeoptenen; häufig sind auch sauerstoffhältige Verbindungen vorhanden, die sich bei längerem Stehen, namentlich bei Anwendung von Kälte, meist krystallinisch abscheiden; man nennt diese krystallinischen Ausscheidungen Stearoptene oder Kampher. Jene Stearoptene, welche aus Terpenen durch Oxydation oder durch Aufnahme der Elemente des Wassers oder durch beides zugleich entstanden sind, enthalten meistens ein Sauerstoffatom im Molecül. Den sauerstofffreien Bestandtheil eines ätherischen Oeles pflegt man mit der Endsilbe „ol“, den sauerstoffhältigen mit der Endsilbe „en“ zu unterscheiden, die dem lateinischen Namen des Oels angehängt wird; demnach unterscheidet man bei Oleum Carvi Carven und Carvol, bei Oleum Menthae Menthen und Menthol etc.

Chemische Functionen der ätherischen Oele. Die sauerstoffhältigen Bestandtheile der ätherischen Oele sind theils Aldehyde (Bittermandelöl, Zimmtöl, Römisch-Kümmelöl, Spiraeaöl), theils Ketone (Rautenöl), die mit Alkalibisulfit krystallinische Verbindungen bilden, theils Alkohole (Umbelliferenöle), Phenole (im Anis-, Fenchel-, Estragon-, Gewürznelken-, Thymian-, Calmus- und Sassafrasöl), Säuren, Ester oder oxydirte Terpene der Formel C_5H_8. In den Cruciferen und Laucharten finden sich Isosulfocyanate.

Die nur aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Oele erleiden bei der Rectification, besonders wenn sie ohne Mitwirkung von Wasserdampf vorgenommen wird, eine Polymerisirung, wobei weniger flüchtige Verbindungen entstehen. Viele ätherische Oele sind nach der Grundformel C_5H_8 zusammengesetzt, oder es muss mit Rücksicht ihrer Dampfdichten diese Formel vervielfacht werden. Die meisten dieser Oele werden von metallischem Natrium angegriffen, zum Beweise, dass, wenn auch sehr geringe Mengen, sauerstoffhältige Verbindungen in ihnen vorhanden sind.

Wie bereits oben angedeutet, lassen sich die nur aus Kohlenwasserstoffen bestehenden ätherischen Oele in Gruppen unterscheiden. Einige der als Terpene,

$C_{10}H_{16}$, bezeichneten Oele sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmelzen bei 50°, sieden unter 150°. Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Terpene sieden bei ungefähr 160° und bilden mit Brom flüssige Verbindungen.

Die in den Oelen der Citrusarten, im Kümmel, Dill etc., vorkommenden, bei ungefähr 176° siedenden Terpene geben mit Brom bei 105° schmelzende Krystalle, $C_{10}H_{16}Br_4$, während wieder eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen, so die im Wurmsamenöl, Cajeputöl, aber auch die aus dem Kautschuk durch Erhitzung gewonnenen Oele, deren Siedepunkt bei 180—182° liegt, mit Brom Krystalle derselben Zusammensetzung geben, die bei 125° schmelzen. Auch mit Chlorwasserstoffgas vereinigen sich die Terpene zu krystallinischen Verbindungen, $C_{10}H_{16}(HCl)$ und $C_{10}H_{16}(HCl)_2$. Die Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{15}H_{24}$ und $C_{20}H_{32}$ dagegen, geben keine festen Additionsproducte mit HCl. Die Terpene der Formel $C_{10}H_{16}$ verbinden sich auch mit 3 Molecülen Wasser, die entstandene Verbindung enthält wohl in allen Fällen dasselbe Terpin, das man auch im Stamme von Dryobalanops aromatica etc. gefunden hat.

Verharzung.

Durch Einwirkung von Luft und Licht erleiden die ätherischen Oele nach kürzerer oder längerer Zeit eine Veränderung, sie verharzen, nehmen dabei eine dunklere Färbung und grössere Consistenz an, zeigen saure Reaction in Folge Bildung von Ameisensäure und deren Homologen, ändern Geruch und Geschmack und auch ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften.

Specifisches Gewicht der ätherischen Oele.

Das specifische Gewicht der ätherischen Oele nähert sich, wenn sie sauerstoffhältig sind, mehr dem des Wassers, einige, das Meerrettig-, Nelken-, Sassafrasöl etc., sind selbst schwerer als Wasser, die Grenzen bewegen sich im Allgemeinen zwischen 0·850—0·98. Auch der Siedepunkt ist bei den sauerstoffhältigen Oelen höher gelegen. Er unterliegt indess vielen Schwankungen, so dass dessen Bestimmung nur in einzelnen Fällen praktische Bedeutung hat. Einzelne Sorten des Terpentinöls sieden bei 156°, dagegen Oele der Formel $C_{15}H_{24}$ und $C_{20}H_{32}$ bis gegen 300° erhitzt werden müssen, um zum Sieden zu kommen. Oele, die niedrig siedende Terpene neben hochsiedenden Kohlenwasserstoffen enthalten, wie z. B. das Pfefferminzöl, können selbstverständlich einen constanten Siedepunkt nicht besitzen, der nur chemischen Individuen zukommt, welche nicht unter dem Einflusse der Wärme isomere Veränderungeu erleiden.

Optisches Verhalten.

In optischer Beziehung zeichnen sich die ätherischen Oele durch ein starkes Brechungs- und auch durch ihr Rotationsvermögen aus, das bei den sauerstoffhältigen geringer, bei den sauerstofffreien Oelen bedeutend ist. Einzelne Oele, Terpentin-, Citronenöl kommen in verschiedenen Modificationen vor, so, dass sie die Polarisationsebene nach links oder rechts ablenken. Uebrigens zeigt das Rotationsvermögen der Oele nach Provenienz, Alter, Reinheit u. s. w. Schwankungen, so dass es zur Unterscheidung und Prüfung nur in beschränktem Masse herangezogen werden kann. Mit fortschreitender Verharzung nimmt das Drehungsvermögen ab. Nach Quantität und Qualität der optisch entgegengesetzt wirkenden Gemengtheile eines Oeles kann die Polarisation = 0 werden. Linksdrehende Oele sind häufiger als rechtsdrehende. Carven dreht am stärksten nach rechts, Carvol wurde mit rechts- und linksdrehenden Eigenschaften gefunden, ebenso gibt es Campher und Borneole von beiden Richtungen. Die oxydirten Terpene sind inactiv.

Phosphorescenz.

Phosphorescenz zeigen fast alle ätherischen Oele, speciell die in ihnen enthaltenen Terpene, deren Oxydationsproducten jedoch geht auch diese Eigenschaft ab. Das Licht ist weiss oder gelblich grün; verstärkt und verlängert wird das Leuchten durch Erwärmen und Schütteln der ätherischen Oele mit weingeistiger Kalilauge und stark alkalisch reagirenden Carbonaten. Die leuchtenden Oele entfärben Indigosolution. In dem mit ihnen geschüttelten Wasser werden die Reactionen des Wasserstoffhyperoxyds erhalten.

Fluorescenz kommt nur bei wenigen Oelen vor, beim Salbeiöl, Schwarzkümmel-, Neroliöl, bei dem nicht mit Bisulfiten vorbindbaren Theil des Rautenöles; ausge-

zeichnete Fluorescenz zeigt das Pfefferminzöl, wenn man es mit Eisessig und Salpetersäure schüttelt.

Farbe. Die Mehrzahl der Oele ist ungefärbt, bei längerer Aufbewahrung erst werden sie gelb bis braun. Grünlich gefärbte Oele verdanken ihre Färbung einem geringen Gehalte von Chlorophyll oder Kupfer, oder einem Gehalt an blauem Azulen neben gelbem Harz etc.

Die blaue Farbe kommt hauptsächlich den ätherischen Oelen von Compositen zu: Camillen, Schafgarbe, Arnica, Alant; ferner den Umbellifereölen und deren Gummiharzen etc. Die Farbe gehört einer bis zu 3 Procent den Terpenen beigemischten Verbindung Azulen, $C_{16}H_{24}$, H_2O an, die mit dem Caerulëin identisch ist und durch wiederholte Fraction blau gefärbter Oele gewonnen werden kann.

Löslichkeit. In Wasser lösen sich die ätherischen Oele nur wenig, obschon dasselbe den Geruch und Geschmack davon aufnimmt. Kleine Mengen Wasser werden aber auch von den ätherischen Oelen aufgelöst. Aceton, Aether, Alkohole, Essigäther, Chloroform, Benzin, Eisessig, Fette, Oele, Petroleumäther, sind Lösungsmittel für ätherische Oele. Durch Verharzung wird die Löslichkeit begünstigt. Das Lösungsvermögen des absoluten Alkohols für ätherische Oele wird durch Wasserzusatz der Grösse dieses Zusatzes entsprechend vermindert. In Weingeist vom specifischen Ge-Gewichte 0·850 sind die Terpene und darunter hauptsächlich die Coniferen- und Aurantiaceenöle wenig löslich; die sauerstoffhältigen werden leichter aufgenommen.

Umgekehrt können ätherische Oele warm als Lösungsmittel für zahlreiche, sowohl mineralische als organische Verbindungen dienen. Sie absorbiren nicht blos Sauerstoff, sondern auch kleine Mengen CO, CO_2, N_2O, grössere von SO_2, H_2S $S:SI_3$, Cy, NH_3, insbesondere von Chlor, das jedoch unter Wärmeentwicklung sofort in chemische Reaction tritt, namentlich bei den Terpenen; ähnlich wirkt Brom.

Verhalten zu Jod. Die Einwirkung von Jod auf ätherische Oele ist je nach deren Qualität, Beschaffenheit, Alter und je nach Vermischung der Oele mit Weingeist oder Terpentinöl verschieden. Es wird die Jodprobe zur Beurtheilung ätherischer Oele benützt. Man unterscheidet mit Jod fulminirende und nicht fulminirende Oele. Erstere stossen beim Zusammenbringen mit gepulvertem Jod unter Wärmeentwicklung, ohne dass (wie bei Chlor häufiger) Entzündung eintritt, Joddämpfe aus. Diese Reaction tritt bei Terpenen, bei einem Theile der sauerstoffhaltenden Labiatenölen und bei älteren Umbelliferenölen auf. Bei nicht fulminirenden findet ruhige Lösung oder nur schwache, geräuschlose Entwicklung von Joddampf statt. Dabei ist die Beschaffenheit des Reactionsproductes nach Consistenz, Farbe, Geruch, Scheidung in Schichten zu berücksichtigen. Statt Jod im gepulverten Zustande wendet man bei dieser Probe auch Jod in Jodkalium oder in Weingeist gelöst an. Verharzung schwächt, Terpentinölgehalt steigert die Wirkung.

Das Verhalten der ätherischen Oele zu stärker wirkenden Agentien, Salpetersäure, Schwefelsäure, bietet weniger allgemeine Anhaltspunkte zur Erkennung und Unterscheidung der ätherischen Oele. Das Wichtigere wird bei Besprechung der betreffenden ätherischen Oele hervorgehoben werden.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des ätherischen Oeles in Pflanzentheilen, in wässerigen oder weingeistigen Lösungen, lässt sich nur mit annähernder Genauigkeit durchführen. Man extrahirt in einem Aetherextractionsapparate eine genau abgewogene Menge der gepulverten Substanz mit Petroleumäther mit oder ohne Zusatz von Schwefelkohlenstoff und ermittelt einerseits den Gewichtsverlust der Substanz, anderseits die Menge des im Petroleumäther gelösten Oeles, indem man bei möglichst niederer Temperatur den Petroleumäther in einem Kölbchen zur Verdampfung bringt und den unter dem Exsiccator gestandenen Rückstand wägt, dann aber durch Einleiten von Wasserdampf in das Kölbchen das ätherische Oel verflüchtigt, das Kölbchen mit dem etwa darin befindlichem Rückstande bei 100° vollständig trocknet und zurückwägt. Die Differenz der ersten und zweiten Wägung gibt die Menge des in den

Petroleumäther übergegangenen Oeles an. Durch eine Vergleichung mit dem Gewichtsverlust der angewandten Substanz erhält man eine Controle.

Aus wässerigen Lösungen scheidet man das Oel entweder durch Aussalzen ab, oder nimmt es in Aether auf, und ermittelt hierauf durch Wägung oder durch Messen in einer calibrirten Röhre die Menge des abgeschiedenen Oeles.

Weingeistigen Lösungen entzieht man das Oel durch Versetzen derselben mit dem sechsfachen Volumen einer 16procentigen Glaubersalzlösung und Zufügen von etwa dem vierfachen Gewichte des abgeschiedenen Oeles an Paraffin oder Wachs. Das Mehrgewicht des Zusatzes nach Schmelzung bei gelinder Wärme und Wiedererkaltung, entspricht dem Gewichte des aufgenommenen ätherischen Oeles. Hält der Weingeist Fuselöl, so wird die Bestimmung umständlicher, weil die weingeistige Lösung, zunächst mit Wasser verdünnt, unter Zusatz von Glycerin (4—5 Procent) abdestillirt und aus dem Destillationsrückstande das ätherische Oel abgeschieden werden muss.

Prüfung auf Echtheit.

Die ätherischen Oele unterliegen Fälschungen, indem im Preise hochstehende mit wohlfeileren versetzt werden; deren Erkennung unterliegt häufig grossen Schwierigkeiten, weil die ätherischen Oele aus natürlichen Gemengen bestehen, die verschiedenen Veränderungen unterliegen und dadurch in ihrem Verhalten nicht gleichbleiben. Man wird bei Beurtheilung eines ätherischen Oeles in der Mehrzahl der Fälle darauf angewiesen sein, eine Vergleichung des Probeobjectes mit einem notorisch echten, oder doch erfahrungsgemäss als brauchbar erkannten Oele anzustellen. Dabei wird der Geruch, der Geschmack, der sonstige Gesammtcharakter des Oeles, die Löslichkeit in Alkohol, wohl auch das specifische Gewicht, die meisten Anhaltspunkte bieten. Mindere Verlässlichkeit bietet die Ermittlung des Siedepunktes, das Drehungs- und auch das Lichtbrechungsvermögen der ätherischen Oele, weil das optische Verhalten der ätherischen Oele kein constantes und es möglich ist, die betrügerischen Zusätze so zu machen, dass das Drehungsvermögen des gefälschten Oeles von dem des echten nicht abweicht. Die bei Untersuchung der Fette mit so viel Erfolg in Anwendung gebrachten Bestimmungsmethoden lassen sich, weil die Reactionsverhältnisse bei den ätherischen Oelen noch nicht so durchforscht sind, wie bei den Fettsubstanzen, vorderhand auch nur mit fraglichem Erfolge bei Untersuchung der ätherischen Oele in Anwendung bringen. Bei ätherischen Oelen kann eine bis 10 Procent gehende Fälschung schon vortheilhaft und lohnend sein. Mit den bei Untersuchung der Fette in Anwendung kommenden Methoden vermag man nur gröbere Zusätze nachzuweisen. Wie weit man mit der Bestimmung der Säurezahl, der Jodzahl u. s. w. bei den ätherischen Oelen kommt, müsste durch einschlägige Untersuchungen erst ermittelt werden.

Neben minderwerthigen Oelen werden als Fälschungsmittel verwendet: Weingeist, Chloroform, Benzol, Wasser, fette Oele; von minderwerthigen Oelen wendet man möglichst geruchloses Terpentinöl, Krummholzöl, Sassafrasöl, Eucalyptusöl an. Fälschungen mit den erst angeführten Stoffen lassen sich, von fetten Oelen abgesehen, durch fractionirte Destillation einer Probe unter Anwendung eines Kölbchens mit längerem Halse und Steigrohr ermitteln. Lässt man vom erhaltenen Destillate eine Probe in eine Kaliumacetatlösung vom specifischen Gewichte 1·18 fallen, so sinkt Chloroform, wenn es vorhanden ist, unter, ebenso Schwefelkohlenstoff; Benzol schwimmt oben auf, Wasser und Weingeist vermehren nur das Volum der angewendeten Lösung. Uebrigens sind diese Körper durch ihre specifischen Reactionen leicht zu erkennen. Ein Zusatz von fetten Oelen hebt die klare Löslichkeit des ätherischen Oeles in 90procentigem Alkohol auf; lässt man einen Tropfen des ätherischen Oeles auf weisses Schreibpapier fallen und verdunsten, so bleibt ein durchscheinender Fettfleck, wenn eine Fettsubstanz vorhanden war.

Weingeist lässt sich nachweisen, wenn man ein Fuchsinkryställchen an der Unterseite eines Baumwollbäuschchens befestigt, etwa 5 Centimeter des ätherischen Oeles in eine trockene kleine Reagensröhre bringt, deren Mündung mit dem Baum-

wollbäuschchen ausfüllt und dann die Röhre im Wasserbade erwärmt. Der verdampfende Alkohol löst das Fuchsin und veranlasst die Rothfärbung der Wolle.

Ein Wassergehalt macht sich im ätherischen Oele an einem eingelegten Stückchen Chlorcalcium bemerkbar, das erweicht oder gar zerfliesst; auch vollkommen trockener Schwefelkohlenstoff verräth denselben durch Trübung oder Abscheidung von Wassertröpfchen.

Eine Fälschung mit Terpentinöl und anderen billigen Oelen nachzuweisen, ist, wenn der Zusatz nicht beträchtlicher ist, mit Schwierigkeiten verknüpft. Die dazu führenden Methoden, welche empfohlen werden, sind meist nicht beweiskräftig genug, um sie praktisch verwerthen zu können. In vielen Fällen reicht man mit der Löslichkeitsprobe in Weingeist aus. Viele ätherische Oele lösen sich im gleichen bis doppelten Volumen Alkohol von 90 Procenten, wogegen die Coniferenöle 9—10, das Copaïvaöl gar 50 Volumen Weingeist von 90 Procenten zur Lösung erfordern. Schüttelt man eine Probe des Oeles mit einer grösseren Menge Wasser, filtrirt nach einiger Zeit ab und lässt man die Lösung mehrere Tage stehen, so macht sich die Anwesenheit fremder Beimengungen häufig durch den Geruch und Geschmack bemerkbar. Auch beim Verreiben des Oeles mit der 50—60fachen Menge Zucker, lässt sich nach längerer Zeit, namentlich wenn man mit notorisch echtem Oele eine Vergleichsprobe anstellt, die Beimengung erkennen.

Ein Gehalt von Sassafrasöl verräth sich an der kirschrothen Farbe, welche nach Vermischung des gefälschten Oeles mit Schwefelsäure und Verdünnung der Mischung mit Weingeist eintritt.

Sauerstofffreie ätherische Oele. Terpene. Camphene.

Als Terpene bezeichnet man ätherische Oele, deren Zusammensetzung, wie bereits erwähnt, der Formel $C_{10}H_{16}$, oder einem Multiplum derselben entspricht. Sie unterscheiden sich trotz ihrer gleichen procentischen Zusammensetzung wesentlich in ihren physikalischen Eigenschaften; die Unterschiede beruhen bei einzelnen auf der verschiedenen Moleculargrösse, bei anderen auf physikalischen Isomerien, bei einer beträchtlichen Zahl ist der Grund ihres verschiedenen Verhaltens unbekannt. Durch wiederholte Destillation, sowie beim Behandeln mit wenig concentrirter Schwefelsäure scheinen sie alle in denselben inactiven Kohlenwasserstoff, das Tereben, $C_{10}H_{16}$, verwandelt zu werden. In chemischer Beziehung stehen sie dem Paracymol, $C_{10}H_{14}$ (Cymen) sehr nahe, alle werden durch Entziehung von 2 Wasserstoffatomen, die durch Jod bewirkt wird, in dasselbe verwandelt; eine Rückwandlung des Cymens in Terpen ist jedoch bisher nicht gelungen. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefern die Terpene neben anderen verschiedenen Säuren Toluylsäure, $C_6H_4(CH_3)COOH$, und Terephtalsäure, $C_6H_7(COOH)_2$. Damit wird ihr Zusammenhang mit den aromatischen Verbindungen wahrscheinlich. Sie sind vielleicht die Dihydrüre des Cymols, $C_6H_4\ (CH)_3C_3H_7$, wonach die rationelle Formel des Terpens sich ergibt, $C_6H_6(CH_3)(C_3H_7)$.

Man unterscheidet die Terpene auf Grund ihrer Zusammensetzung, ihres Siedepunktes, ihres Verhaltens zu HCl, Br, NOCl etc., in mehrere Gruppen; in eigentliche Terpene, $C_{10}H_{16}$, von denen wieder mehrere Glieder unterschieden werden. Pinen, Camphen, Terpinolen, Sylvestren, Terpinen, Phellandren, Limonen und Dipenten. Der Siedepunkt dieser Gruppe liegt zwischen 160 und 185°.

Die Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, finden sich in den zwischen 250—260° siedenden Antheilen; viele derselben verbinden sich mit 2 HCl, HBr, HJ, zu krystallinischen Producten. Löst man dieselben in Chloroform oder Eisessig und setzt dann einige Tropfen Schwefelsäure zu, so färbt sich beim Schütteln der Mischung das Chloroform, noch mehr der Eisessig, zunächst grün, dann blau und zuletzt beim Erwärmen roth. Die verharzten Sesquiterpene zeigen diese Reaction besser als die frisch destillirten.

Die Diterpene, $C_{20}H_{30}$, sind durch Polymerisirung aus den Terpenen zu erhalten, finden sich in den oberhalb 300° siedenden Antheilen einiger ätherischer Oele und in den Producten der trockenen Destillation des Colophoniums. Tri- und Tetraterpene sind weniger bekannt.

Oleum Terebinthinae. Terpentinöl. $C_{10}H_{16}$. Moleculargewicht 136.

Durch Destillation des Harzsaftes (Terpentin) der Abietineen und Cupressineen erhält man das Terpentinöl, welches in überwiegender Menge aus Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{10}H_{16}$, zusammengesetzt ist und nur in sehr untergeordneter Menge sauerstoffhältige Antheile (Hydrate?) beigemengt enthält. Das in grösster Menge aus Nord-Carolina in den Handel gebrachte sogenannte amerikanische Terpentinöl, wird aus dem von Pinus australis und taeda gewonnenen Terpentin durch Destillation dargestellt. Das französische, aus Pinus maritima, durch Destillation mittelst Wasserdämpfen gewonnene Terpentinöl ist linksdrehend und besteht im Wesentlichen aus Linkspinen, während das amerikanische aus Rechtspinen, das russische und schwedische aus einem Gemisch von Rechtspinen, Sylvestren, Dipenten und Cymol besteht. Um das Terpentinöl von harzigen Beimengungen, Ameisensäure, Essigsäure etc. zu befreien, mischt man es mit dem sechsfachen Volum Wasser, dem etwas Kalkmilch zugesetzt ist und unterwirft es der Destillation. Das gesammelte und filtrirte Destillat ist das Oleum terebinthinae rectificatum, das vom Lichte geschützt, gut verschlossen aufzubewahren ist. Das so gereinigte französische Terpentinöl wird auch als Terebenten, das rechtsdrehende als Australen bezeichnet. Varietäten.

Das rectificirte Terpentinöl ist farblos, durchsichtig, dünnflüssig. Specifisches Gewicht 0·855—0·870 bei 15°. In Wasser ist es kaum löslich, vom Weingeist (90 Procent) erfordert es 8—10 Theile, reagirt meist sauer, frisch rectificirt neutral. Der Geruch ist verschieden, beim französischen und amerikanischen nicht angenehm. Bei längerer Aufbewahrung am Lichte wird es, besonders das russische, schneller verändert, verdickt, gelblich, reagirt stärker sauer, zeigt anderen Geruch; durch den Gehalt eines aldehydartigen Körpers äussert es reducirende Wirkungen, absorbirt Sauerstoff und ruft alsdann die für Ozon charakteristischen Erscheinungen hervor. Eigenschaften.

Schwefelsäure verändert je nach der Concentration und den obwaltenden Bedingungen das Terpentinöl in verschiedener Weise, indem verschiedene isomere und auch polymere Terpene, Cymol und paraffinartige Körper gebildet werden. Bringt man in kleinen Portionen, nach und nach unter jeweiligem Schütteln 1 Theil concentrirter Schwefelsäure zu 20 Theilen Terpentinöl, und erwärmt man nach 24stündiger Einwirkung in der Kälte die Mischung bis zum Sieden, so erhält man nach der Abkühlung eine Oelschichte, die durch Calciumcarbonat von der Säure befreit und mit Wasserdämpfen destillirt eine völlig inactive Flüssigkeit, Rohtereben, liefert, aus dem durch wiederholte fractionirte Destillationen und starkes Abkühlen festes krystallisirtes Tereben (inactives Camphen), $C_{10}H_{16}$, das bei 50° schmilzt und bei 160° siedet, erhalten wird, dasselbe ist vollkommen optisch inactiv, von nicht unangenehmem Geruch; das käufliche Tereben riecht in Folge eines Gehalts an anderen Terpenen thymianartig. Der vom Rohtereben mittelst Dampfdestillation getrennte Rückstand ist ein dickflüssiges Liquidum — Rohcolophen — welches die Verbindungen des Rohterebens, aber auch noch polymere, hochsiedende Terebene, Di- und Tetratereben, Colophen, inactives Borneol, $C_{10}H_{18}O$, und andere nicht näher gekannte Körper enthält. Umwandlungen und Derivate.

Schüttelt man Terpentinöl mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1), so wird dasselbe bei 80° gleichfalls unter Bildung von Terpinen optisch unwirksam.

Salpetersäure greift das Terpentinöl äusserst heftig an. Bei vorsichtiger Behandlung entstehen zahlreiche Producte, die niederen Glieder der Fettsäuren, Oxalsäure, Blausäure und vom Benzol derivirende Säuren, Paratoluylsäure, $C_6H_4(CH_3)$

COOH, Terephtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$, Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4 + H_2O$. Letztere Säure entsteht in reichlicher Menge, wenn Terpentinöl mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt wird.

Mit Chlorwasserstoff bildet das Terpentinöl zwei Verbindungen. Das Monochlorhydrat, $C_{10}H_{16}HCl$, Pinenhydrochlorid (künstlicher Kampher) entsteht, wenn in abgekühltes, in Schwefelkohlenstoff gelöstes Terpentinöl bis zur Sättigung trockenes, salzsaures Gas eingeleitet wird. Man erhält bei 0° eine krystallinische Masse, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und durch Sublimation gereinigt werden kann, einen kampherartigen Geruch besitzt, je nach der Provenienz des Terpentinöls, bei 115—125° schmilzt, optisch wirksam ist, sich in Alkohol, nicht in Wasser löst. Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit scheint dieselbe Zusammensetzung zu besitzen.

Das Dichlorhydrat, $C_{10}H_{16}$, 2 HCl, Dipentendichlorhydrat, entsteht bei der Sättigung des in Eisessig (1 : 2) oder in Alkohol gelösten Terpentinöls mit HCl, unter Vermeidung von Erwärmung. Die erhaltenen, rhombischen Krystalle schmelzen bei 50° und werden durch Destillation, sowie durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder Kalilauge in Dipenten (Siedepunkt 181°) und HCl gespalten.

Die aus den Chlorhydraten durch Destillation oder Behandeln mit Alkalien freigemachten Kohlenwasserstoffe sind vom Terpentinöl und von den Terpenen verschieden, vielleicht mit den Camphenen identisch, die gleichfalls aus den Chlorhydraten des Terpentinöls beim Erhitzen mit gewissen organischen Salzen, Seifen, erhalten werden. Die analoge Verbindung mit Bromwasserstoff schmilzt bei 90°. Jodwasserstoff bildet eine wenig beständige Flüssigkeit.

Bleibt das Terpentinöl längere Zeit — viele Monate — insbesondere mit warmem Wasser in Berührung, so bildet es ein krystallinisches Terpinhydrat, $C_{10}H_{16} + 3H_2O$. Breitet man eine Mischung aus 1 Theile Weingeist, 1 Theile Salpetersäure (1·2 specifisches Gewicht) und 4 Theilen Terpentinöl auf flachen Tellern bei gewöhnlicher Temperatur aus, wobei Sonnenlicht und Wärme vermieden bleiben müssen, so bildet sich innerhalb einiger Tage dieselbe Verbindung. Die Krystalle schmelzen bei 116—117°, lösen sich in 250 Theilen kalten, 32 Theilen heissen Wassers, in 10 Theilen Weingeist, 100 Theilen Aether, 200 Theilen Chloroform mit neutraler Reaction, verbinden sich gleichfalls mit 2 Molecülen HCl, verlieren im Exsiccator, schneller bei 100° ein Molecül Wasser und verwandeln sich in das bei 103° schmelzende, bei höherer Temperatur unzersetzt sublimirende Terpin, $C_6H_8(OH)_2(CH_3)(C_3H_7)$. Kocht man Terpinhydrat eine Stunde lang mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) und destillirt das Product mit Wasserdampf, so erhält man das bei 178—182° siedende Terpinen, nebst Terpinolen (Siedepunkt 185—190°) und das Terpineol (Siedepunkt 215—218°); bei stärker verdünnter Schwefelsäure erhält man überwiegend Terpinen. Alle diese Kohlenwasserstoffe haben dieselbe Formel $C_{10}H_{16}$.

Das Krummholzöl, Latschenöl, Oleum pini pumilionis, Oleum templinum, besteht aus einem Gemische von schwach linksdrehenden Terpenen, von denen das eine bei 156—160°, das andere bei 171—176° siedet, mit einem erst über 250° siedenden, angenehm riechenden Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$. Demselben sehr ähnlich ist das Kiefernadelöl, Fichtennadelöl, Oleum foliorum pini, desgleichen das aus den Fruchtzapfen von Pinus abies, Pinus picea gewonnene Tannenzapfenöl.

Oleum Juniperi.

Oleum Juniperi, Wachholderbeerenöl. Die reifen Wachholderbeeren liefern 0·5—1 Procent eines dünnflüssigen, farblosen Oeles von bitterlich balsamischem Geschmacke und eigenthümlichem Geruche. Es wirkt schwach linkspolarisirend, sein specifisches Gewicht bei 17° ist 0·868, aus unreifen Früchten rectificirt, 0·850, löst sich in 9 Theilen 90procentigem Weingeist, verdickt, dem Einflusse von Luft und Licht ausgesetzt, sehr schnell und wird dann löslicher in Alkohol; besteht im Wesentlichen aus einem Gemenge von Terpenen von verschiedenem Siedepunkte, deren gegenseitige Mengen stark wechseln. Aus unreifen Beeren gewonnenes Oel enthält ein bei 155—162° siedendes Terpen in vorwiegender Menge; im Oel der reifen Beeren über-

wiegt ein bei 205° siedendes Terpen. Bei langer Aufbewahrung scheidet es ein Stearopten aus. Mit HCl bildet es keine krystallinische Verbindung. Es soll sich im Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnisse lösen. 1 Tropfen Wachholderöl in 5 Cubikcentimeter Weingeist gelöst und mit 1 Tropfen Jodtinctur versetzt, verschwindet, wenn frei von Wachholderholzöl oder von Terpentinöl, die Jodfärbung in wenigen Secunden. (?)

Oleum citri, Limonenöl. Das gepresste Citronenöl bildet ein klares, dünnflüssiges und neutral reagirendes, blassgelbes Liquidum; das durch Destillation erhaltene ist farblos, von weniger angenehmem Citronengeruche und Geschmacke. Das specifische Gewicht im Mittel bei 15° 0·854. Bei längerer Aufbewahrung nimmt es saure Reaction an und wird dickflüssiger; specifisches Gewicht 0·88. Polarisirt stark nach rechts. In Wasser ist es wenig löslich, in absolutem Alkohol in jedem Verhältnisse. Frisch bereitet löst es sich in Alkohol von 95 Procenten in 1, länger aufbewahrt in 2 Theilen; von 90procentigem Weingeist sind 10 Theile nöthig. Die Lösungen sind durch schleimartige Substanzen meist getrübt. Der bei längerer Aufbewahrung abgeschiedene schmierige Bodensatz scheint mit dem Stearopten des Bergamottenöles, Bergapten $C_9H_6O_3$, identisch zu sein. Oleum citri.

Das Citronenöl enthält Terpene verschiedener Flüchtigkeit und von verschiedenem Rotationsvermögen. Bei fractionirter Destillation erhält man als Hauptantheil einen bei 160—180° übergehenden Kohlenwasserstoff Limonen, geringe Mengen Pinen und Cymol, nebst einem sauerstoffhältigen Körper, $C_{10}H_{18}O$, Cineol, der sich auch im Cajeput-, Wurmsamen- und Rosmarinöl findet.

Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlor und Jod wirken auf Citronenöl in derselben Weise und unter Bildung derselben Zersetzungsproducte ein, wie auf das Terpentinöl. Auch HCl liefert ein krystallinisches und ein flüssiges Additionsproduct; ersteres schmilzt bei 50°.

Oleum Bergamottae, Bergamottenöl, ist dünnflüssig, durch einen geringen Chlorophyllgehalt grünlichgelb bis grün gefärbt, von sehr angenehmem Geruch; das specifische Gewicht schwankt zwischen 0·86—0·88, im Mittel 0·878, frisch dargestellt reagirt es neutral, rechtspolarisirend. Unter allen Aurantiaceenölen am leichtesten in Alkohol löslich, mischt sich mit 90 procentigem Alkohol in jedem Verhältniss. 10 Tropfen Oel mit 1 Tropfen Alkohol versetzt, geben eine klare Mischung, und ein weiterer tropfenweiser Alkoholzusatz bewirkt keine Trübung. Enthält Terpene von verschiedenem Siedepunkt und Rotationsvermögen, auch wechselnde Mengen sauerstoffhältiger Bestandtheile; beginnt bei 176° zu sieden, der Siedepunkt erhebt sich allmälig bis 200°. Die erst übergehenden Antheile haben das stärkste Rotationsvermögen, die über 200° folgenden Antheile sind nur noch schwach rechtsdrehend, die über 300° übergehenden drehen schwach links. Bei längerer Aufbewahrung setzt sich ein schmieriges Stearopten ab, aus dem durch Waschen mit Petroleumäther und Umkrystallisiren aus Alkohol Bergapten rein erhalten wird. HCl bildet ein flüssiges Chlorhydrat. Mit 3 Molecülen Wasser bildet es ein dem entsprechenden Terpentinölhydrat gleich zusammengesetztes, vielleicht identisches Hydrat. Oleum Bergamottae.

Oleum corticis Aurantii, Pomeranzenöl, ist gelblichgrün, dünnflüssig, stark rechtsdrehend, specifisches Gewicht 0·85—0·86, besteht im Wesentlichen aus einem bei 175—178° siedenden Terpen, Hesperiden, Rechtslimonen, das mit 2 HCl ein krystallisirbares, bei 50° schmelzendes Dichlorhydrat, $C_{10}H_{16}$, 2 HCl, bildet, löst sich in 10 Theilen 90procentigem Alkohol. Das Apfelsinenschalenöl, Oleum Aurantiorum dulcium, vom specifischen Gewichte bei 15° 0·85, siedet bei 175—179°, ist in seinem Verhalten dem Pomeranzenschalenöl nahe gleich, enthält geringe Mengen harziger Substanzen. Oleum Aurantii corticis,

Oleum Aurantiorum florum, Orangenblüthenöl, Neroliöl, ist frisch bereitet farblos, wird durch Aufbewahrung gelb, röthlichgelb, bräunlich, ist rechtsdrehend, von sehr angenehmem Orangenblüthengeruch und würzigem, schwach bitterem Geschmacke. Specifisches Gewicht 0·86—0·88, in 1—2 Theilen 90procentigem Alkohol florum.

41*

löslich; weiterer Alkoholzusatz bewirkt durch Ausscheidung von Stearopten Trübung. Mit gleichviel Weingeist im Proberohre überschichtetes Neroliöl zeigt beim Neigen des Glases violette Fluorescenz. Dessen Terpene sieden zwischen 185 und 195⁰. Das geruchlose Stearopten des Neroliöls ist in Alkohol schwer löslich, schmilzt bei 55⁰ und scheint nach der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$ zusammengesetzt zu sein. Das Orangenblüthenwasser nimmt mit Salpetersäure eine rothe Farbe an. Wird Neroliöl mit einer gesättigten Natriumbisulfitlösung geschüttelt, so nimmt es eine beständige Purpurfarbe an.

Oleum Rosmarini. **Oleum Rosmarini**, Oleum Anthos, ist farblos oder grünlich, riecht kampherartig, schmeckt gewürzhaft bitter, reagirt frisch bereitet neutral, specifisches Gewicht 0·902—0·906, dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links, mischt sich mit 90 procentigem Alkohol in jedem Verhältnisse, gibt mit seinem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff eine klare Lösung; weiterer Zusatz verursacht Trübung. Neben einem bei 165—167⁰ siedenden, linksdrehenden Terpen bestehen die zwischen 176⁰ und 182⁰ siedenden Fractionen im Wesentlichen aus Cineol; zwischen 190—220⁰ geht ein rechtsdrehendes Oel über, aus dem sich in der Kälte Rosmarinkampher, ein Gemenge von Laurineen-, $C_{10} H_{16} O$, und Borneokampher, $C_{10} H_{18} O$, abscheidet. Mit HCl bildet das Rosmarinöl keine krystallinische Verbindung; mit einem Gemisch von Oel und sehr verdünnter Salpetersäure bildet sich Terpentinhydrat. Jod löst sich ohne Verpuffung.

Oleum Lavandulae. **Oleum Lavandulae**, Lavendelöl, ist farblos oder schwach gelblich, linksdrehend, durch einen geringen Gehalt an Essigsäure meist sauer reagirend, specifisches Gewicht 0·890—0·895, in 90 procentigem Alkohol in allen Verhältnissen, mit Schwefelkohlenstoff trübe mischbar, beginnt bei 185⁰ zu sieden, der grösste Theil des Oels destillirt zwischen 195—215⁰ ab, als Rückstand bleibt eine harzige Masse. Dem Terpen ist eine geringe Menge Stearopten $C_{10} H_{16} O$, (gewöhnlicher Kampher), beigemischt. Mehr als die Hälfte des Lavendelöls besteht aus einer Flüssigkeit, $C_{10} H_{18} O$, die Estern enthält. Jod veranlasst eine heftige Fulmination.

Oleum Cubebarum. Oleum Cubebarum, Cubebenöl, ist linksdrehend, specifisches Gewicht je nach Alter und Darstellung schwankend zwischen 0·915 und 0·929, riecht nach Cubeben, schmeckt brennend gewürzhaft, nicht bitter, bedarf 27 Theile 90procentigen Alkohols zur Lösung, besteht aus einem Gemenge von Sesquiterpenen, $C_{15} H_{24}$. Aus frischen Cubeben gewonnen, lässt sich durch Destillation mit Wasserdämpfen ein gegen 212⁰ und ein gegen 280⁰ siedender Antheil vom specifischen Gewichte 0·937 gewinnen; wie die Cubeben älter werden, erhält man nur das höher siedende Product. Es bildet mit HCl ein Dichlorhydrat, aus altem Cubebenöl scheidet sich ein bei 65⁰ schmelzender Cubebenkampher, $C_{15} H_{24} (O H_2)$ ab.

Oleum balsami Copaïvae. Oleum balsami Copaïvae, Copaïvabalsamöl, ist linksdrehend, specifisches Gewicht 0·88—0·91, löst sich in jedem Verhältnisse in Aether und Schwefelkohlenstoff, in 25 Theilen 90procentigem Alkohol, enthält ein zwischen 250—260⁰ siedendes Terpen, $C_{15} H_{24}$, bildet mit Wasser kein Hydrat, mit HCl krystallisirbare Hydrate. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird Dimethylbernsteinsäure neben anderen Producten erhalten.

Oleum Eucalypti. Oleum Eucalypti verum, Eucalyptusöl, hat das specifische Gewicht 0·922, löst sich in allen Verhältnissen in 90procentigem Alkohol, besteht zu drei Viertel aus einem bei 170—180⁰ bestehenden Antheil, der im Wesentlichen Cineol (Eucalyptol) enthält, ausserdem Rechtspinen, Eucalypten und Spuren eines phenolartigen Körpers, der sich mit alkoholischer Eisenlösung roth färbt.

Oleum Macidis. **Oleum Macidis**, Muscatblüthenöl, ist farblos oder blassgelb, dickflüssig, rechtsdrehend, specifisches Gewicht 0·855, bei 15⁰ in 5—6 Theilen 90procentigem Alkohol löslich, in einem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff, mehr verursacht eine Trübung; enthält ein Gemisch von Terpenen, darunter Macen (identisch mit Pinen), das bei 160⁰ siedet; das Macen bildet mit HCl, nicht mit Wasser, eine krystallinische Verbindung. Ein sauerstoffhältiger, öliger Bestandtheil scheint mit dem im Muscat-

nussöl vorkommenden Myristicol identisch zu sein. Das nach längerem Aufbewahren abgeschiedene Stearopten ist nicht näher erkannt.

Oleum Myristicae aethereum, Oleum Nucistae aethereum, Muscatnussöl, ist dünnflüssig, rechtsdrehend, specifisches Gewicht 0·92—0·93, besteht zu 70 Procenten aus Pinen, zu 15 Procenten aus Limonen und wenig Cymol; ausserdem wurden auch sauerstoffhältige Körper gefunden, darunter Myristicol, $C_{10}H_{16}O$, das bei 260—280° siedet, und durch wasserentziehende Substanzen in Cymol verwandelt wird, und ein bei 300° noch nicht flüchtiges Harz von der Zusammensetzung $C_{40}H_{56}O_5$. Oleum Myristicae aethereum.

Oleum Rosarum, Rosenöl. Das Rosenöl ist über 18° blassgelb, dickflüssig, schwach rechtsdrehend, von 0·87—0·89 specifischem Gewichte; bei Temperaturen unter 16° scheidet sich eine beträchtliche Menge Stearopten ab, von dessem Gehalte sowohl der Erstarrungspunkt als auch die Temperatur, bei der sich das Rosenöl wieder verflüssigt, beeinflusst wird. Es gehört zu den in Alkohol schwer löslichen Oelen, 1 Theil fordert 100 Theile 90procentigen Alkohols. Das Rosenöl besteht aus einem flüssigen, sauerstoffhältigen, und einem festen, sauerstofffreien Antheil. Der flüssige Theil ist der Träger des Geruches, er siedet bei 216°, seine Natur ist wenig bekannt. Der feste Theil ist eine fett- oder wachsartig riechende, blätterige, farblose Masse, die bei 35·5° schmilzt; seine Zusammensetzung dürfte der Formel $C_{16}H_{34}$ entsprechen; er wird für ein Paraffin angesehen, gibt mit Salpetersäure behandelt Bernsteinsäure und Fettsäuren, wie andere Paraffine. Als fast ausschliessliches Verfälschungsmittel wird das ähnlich riechende Oel von Andropagon Schoenanthus benützt; da dasselbe in der Kälte flüssig bleibt, so kann damit Rosenöl, das wie das bulgarische selten 20 Procente Stearopten enthält, in seinem Erstarrungspunkte unter 12° herabgesetzt werden; bei stearoptenreichen Oelen, die schon bei Temperaturen von 20° und darüber erstarren, ist jedoch diese Probe nicht ausreichend. Oleum Rosarum.

Sauerstoffhältige Oele.

Die sauerstoffhältigen ätherischen Oele enthalten neben Terpenen in überwiegender Menge sauerstoffhältige Verbindungen, die sich theils krystallinisch als Stearoptene ausscheiden, theils flüssig bleiben. Ihrer chemischen Natur nach erscheinen dieselben zum Theile als Oxydationsproducte, zum Theile als Hydrate der Terpene. Ihr specifisches Gewicht ist, sowie ihr Siedepunkt, meist höher, das Drehungsvermögen geringer, als das der Terpene. In Alkohol sind sie meist löslicher, Jod wirkt auf sie weniger ein.

Oleum Anisi, Anisöl, ist blassgelblich, dickflüssig, schwach linksdrehend, bei 15° vom specifischen Gewichte 0·985, in 90procentigem Alkohol in jedem Mengenverhältnisse löslich, erstarrt bei 5—10° fast gänzlich zu einer Krystallmasse, die erst bei 17° sich wieder verflüssigt. Bei längerer Aufbewahrung verliert es die Fähigkeit zu erstarren und wird dickflüssiger. Es enthält 90 Procente festes Anethol, $C_6H_4(C_3H_5)OCH_3$, der Rest enthält flüssiges Anethol und ein dem Terpentinöl isomeres Terpen, das die Rotation des polarisirten Lichtstrahls vermittelt. Das krystallisirte Anethol schmilzt bei 21—22°, siedet bei 232°, specifisches Gewicht bei 12° 1·014, ist in Wasser nahezu unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, verflüssigt sich bei langer Aufbewahrung und wird dann auch bei 0° nicht mehr fest. Es ist nach seiner chemischen Natur Anisol (vergl. pag. 298), in dem ein Wasserstoffatom des Benzolkernes durch die Allylgruppe, C_3H_5, ersetzt ist. Anethol und Anisöl werden mit kleinen Mengen Schwefelsäure nach und nach durch Schütteln gemischt, unter beträchtlicher Erwärmung schön roth gefärbt. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung und es scheidet sich das leicht krystallisirende, in Alkohol wenig lösliche, dem Anethol polymere Anisoin ab. Ausserdem bildet sich hiebei eine Sulfonsäure, $C_{10}H_{12}SO_4$, deren Salze sich mit Eisenchlorid violett färben. Oleum Anisi.

Oleum Carvi.

Oleum Carvi, Kümmelöl. Das Kümmelöl ist farblos, dünnflüssig, rechtsdrehend, bei 15⁰ vom specifischen Gewichte 0·900—0·910, mit 90procentigem Alkohol in allen Mengenverhältnissen mischbar, enthält ein bei 175⁰ siedendes Terpen, Carven, Limonen und 50—70 Procente Carvol, $C_{10}H_{14}O$, das dem Thymol (pag. 304) isomer ist, sich mit Hydroxylamin zu dem bei 65·5⁰ schmelzenden Carvoxim, $C_{10}H_{14}NOH$, verbindet. Das Carven wird unter gleichen Reactionsverhältnissen wie das Terpentinöl in Terpinhydrat, mit HCl in ein bei 50⁰ schmelzendes Dichlorhydrat verwandelt, stimmt überhaupt in chemischer Beziehung völlig mit dem Limonen überein. Das Carvol lässt sich von Carven durch Destillation trennen, wenn es bei 224⁰ wiederholt rectificirt wird.

Oleum Foeniculi.

Oleum Foeniculi, Fenchelöl, ist farblos, schwach gelblich, dünnflüssiger, scheidet erst unter 0⁰ das mit dem Anisstearopten identische Anethol aus, ist reicher an flüssigen Kohlenwasserstoffen als das Anisöl, und enthält im flüssigen Antheil neben flüssigem Anethol ein Terpen, das dem Rechts-Phellandren identisch ist; durch den beträchtlicheren Gehalt an diesem, ist auch das Rotationsvermögen ein stärkeres, als das des Anisöls. Das specifische Gewicht des Fenchelöls ist bei 15⁰ 0·970; es löst sich in 1—2 Theilen 90procentigem Weingeist.

Oleum Caryophyllorum.

Oleum Caryophyllorum, Nelkenöl, ist blassgelb, wird allmälig dunkler gelb bis bräunlich, dickflüssig, optisch inactiv, besitzt in hohem Grade den Geruch und brennenden Geschmack der Gewürznelken; das specifische Gewicht schwankt zwischen 1·060—1·065, siedet bei ungefähr 250⁰, löst sich in Alkohol von 90 Procenten in jedem Verhältnisse, gibt mit Schwefelkohlenstoff ein trübes Gemenge.

Eugenol.

Es besteht hauptsächlich aus Eugenol, $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)(OH)$, und einem schwach linksdrehenden, bei 254⁰ siedenden Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, vom specifischen Gewichte 0·910. Das Eugenol lässt sich durch Schütteln des Nelkenöls mit starker Kalilauge trennen, indem man die Mischung mit Wasser verdünnt, den obenauf schwimmenden Kohlenwasserstoff von der kalischen Lösung trennt und das gebildete Eugenolkalium durch Salzsäure zerlegt. Das Eugenol ist eine lichtbrechende, farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit, vom Geruche und Geschmacke des Nelkenöls, siedet bei 247·5⁰, specifisches Gewicht 1·063 bei 18⁰; in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Eisessig löslich. Seiner chemischen Natur nach ist es ein Phenol, das mit dem Anethol in naher Beziehung steht und auch das sonstige Verhalten der Phenole zeigt.

Reactionen.

Schüttelt man Nelkenöl mit wenig concentrirter Salpetersäure, so nimmt es allmälig eine tiefblaue Farbe an, durch einen grösseren Schwefelsäurezusatz entsteht eine purpurrothe Färbung. Wird Nelkenöl in dünner Schichte mit Bromdampf in Berührung gebracht, so färbt es sich vorübergehend schön blau oder violett. Eisenchlorid erzeugt in stark verdünnter Lösung mit in Weingeist gelöstem Nelkenöl eine stark blaue bis grüne Färbung. Kaliumpermanganat führt das Eugenol in alkalischer Lösung in Vanillin und Vanillinsäure über.

Oleum Cajeputi.

Oleum Cajeputi, Cajeputöl, ist sehr dünnflüssig, farblos oder durch minimalen Kupfergehalt von hellgrüner Farbe, linksdrehend, specifisches Gewicht 0·915—0·930, in Alkohol von 90 Procenten in jedem Verhältnisse löslich, mit Schwefelkohlenstoff nicht klar mischbar, besteht vorwiegend aus Cajeputol, $C_{10}H_{18}O$, das bei 176⁰ siedet und mit dem Cineol in allen Beziehungen übereinstimmt, ausgenommen, dass letzteres optisch inactiv ist, während ersteres die Polarisationsebene nach links dreht, nebstdem enthält es geringe Mengen eines Terpens. Es gibt mit Wasser Krystalle von Terpinhydrat, mit HCl ein krystallisirtes Dichlorhydrat. Auch mit Brom und Jod werden Additionsproducte erhalten, $C_{10}H_{18}OJ_2$ und $C_{10}H_{18}OBr_2$. Jodwasserstoff bildet mit Cajeputol eine krystallinische Verbindung, $C_{10}H_{18}J_2$, aus der sich beim Erwärmen mit Anilin das bei 181⁰ siedende Dipenten, Cajeputen, $C_{10}H_{18}$, darstellen lässt.

Oleum Cinnamomi.

Oleum Cinnamomi, Zimmtöl, farblos, nachdunkelnd, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 220⁰, specifisches Gewicht 1·055—1·060, reagirt schwach

sauer, ist in Wasser nur wenig, in Alkohol sehr leicht löslich, besteht hauptsächlich aus Zimmtaldehyd, $C_6H_5(CH=CHCOH)$, dem kleine Mengen Zimmtsäure, $C_6H_5(CH=CH)(COOH)$ und ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, beigemengt sind. Aus altem Zimmtöl scheidet sich Zimmtsäure krystallinisch ab. Mit Natriumbisufitlösung erhält man das Aldehyd in Verbindung mit dem Bisulfit krystallinisch abgeschieden. Mit Salpetersäure verbindet sich das Zimmtaldehyd zu grossen, farblosen Krystallen, ohne Gasentwicklung zu veranlassen. Das Zimmtöl wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid kaum verändert.

Oleum Menthae piperitae, Pfefferminzöl. Dieses ätherische Oel zeigt im Geruche und Geschmacke sehr grosse, durch die Culturformen der Pflanze und die Sorgfalt, welche bei der Auswahl des zur Destillation benützten Materials verwendet wird, bedingte Schwankungen, mit denen auch chemische und physikalische Verschiedenheiten Hand in Hand gehen. Oleum Menthae piperitae.

Das Pfefferminzöl ist farblos oder gelblich oder blassgrünlich, dünnflüssig, von durchdringendem, eigenartigem Geruche und brennend kampherartigem, zugleich das Gefühl von Kälte hervorrufendem Geschmacke; das specifische Gewicht schwankt bei 15° zwischen 0·908—0·925. Es löst sich in 1 Theil 90procentigem Weingeist, mit Schwefelkohlenstoff gibt es eine trübe Mischung. Je nach der Sorte lenkt es den polarisirten Lichtstrahl in verschiedenem Grade nach links ab. Es besteht aus verschiedenen Mengen von flüssigen Terpenen und darin gelöstem Menthol, $C_{10}H_{19}OH$. Der flüssige Antheil ist ein Gemisch von bei 165—170° und bei 173—176° siedenden Terpenen und einem bei 253—260° siedenden Sesquiterpen; meist auch enthalten sie nicht unbeträchtliche Mengen Menthon, $C_{10}H_{18}O$.

Der flüssige Antheil des Pfefferminzöls und auch das rohe und rectificirte Oel nehmen in einer Auflösung von 1 Cubikcentimeter Eisessig und 2 Cubikcentimetern Pfefferminzöl nach mehreren Stunden eine intensiv blaue Färbung an, die im reflectirten Lichte blutroth erscheint. Setzt man dieser Lösung oder auch nur 70 Tropfen des Oels selbst einen Tropfen Salpetersäure von 1·25 specifischem Gewichte zu, so tritt allmälig eine grüne, zuletzt grünblaue, blaue oder violette Färbung mit im auffallenden Lichte kupferrothem Schimmer auf. Auch andere Flüssigkeiten als Salpetersäure, z. B. Schwefelsäure, Chloral, eine gesättigte Lösung von Natriumbisulfit, bewirken ähnliche oder mehr rothe Färbungen. Kein anderes Oel zeigt ein gleiches Verhalten; beigemengtes Terpentinöl hindert die Reaction nicht, sie kann daher recht wohl als Identitäts-, nicht aber als Reinheitsprobe angewendet werden. Menthol besitzt dieses Vermögen nicht; welchem Bestandtheile es zukommt, ist fraglich. Beim Rectificiren des Pfefferminzöls bleibt eine braune, zähe, harzige Masse zurück, durch deren Beseitigung die Feinheit des Oeles erhöht wird. Jod löst sich im echten Oele ohne sichtlicher Einwirkung schnell auf.

Mentholum. Menthol. $C_{10}H_{20}O$.
Pohoöl.

Das Menthol, von welchem der eigenartige Geruch und Geschmack des Pfefferminzöls bedingt ist, und das in den ostasiatischen Oelen mehr als die Hälfte des Gewichtes beträgt, scheidet sich oft krystallinisch aus erkältetem Pfefferminzöl von selbst ab; rascher und vollständiger gewinnt man es, wenn die bis 170° siedenden Terpene aus demselben durch Destillation zuvor entfernt werden.

Gegenwärtig kommt das Menthol in wohlausgebildeten, farblosen, glänzenden, hexagonalen Nadeln oder Säulen von pfefferminzartigem Geruche und Geschmacke vor; sie schmelzen bei 43° und sieden bei 212°, sind in Wasser nahe unlöslich, ertheilen aber demselben Geruch und Geschmack. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, flüssigem Paraffin, Eisessig, Schwefelkohlenstoff; dreht in weingeistiger Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach links. Eigenschaften.

Seiner chemischen Natur nach scheint das Menthol ein secundärer Alkohol zu sein; es vereinigt sich mit sauerstoffhältigen Säuren zu zusammengesetzten Aethern. Die Verbindungen des Phosphors sowohl, als des Wasserstoffs mit Cl, Br, J bilden flüssige Verbindungen, in welchen das Hydroxyl des Menthols durch Cl, Br, oder Jod ersetzt ist. Wasserentziehende Agentien, Phosphorsäureanhydrid, Chlorzink, concentrirte Schwefelsäure verwandeln es in bei 165° siedendes Menthen, $C_{10}H_{18}$, das mit Brom ein Di- und Tetrabromid bildet, aus welchen beim Erhitzen neben Bromwasserstoff ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, und Cymol, $C_{10}H_{14}$, entsteht.

Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht das Menthol in eine Ketonverbindung, Menthon, $C_{10}H_{18}O$, über, die eine Flüssigkeit von schwach pfefferminzartigem Geruche, specifisches Gewicht 0·901 bei 15°, Siedepunkt 207°, darstellt, das mit Hydroxylamin sich, wie die Ketone überhaupt, zu Menthonoxim, $C_{10}H_{18}NOH$, verwandelt, und durch Natriumamalgam wieder in Menthol zurückführbar ist. Man macht von dieser Eigenschaft Gebrauch, um Pfefferminzöle, die meist Menthon in erheblicher Menge enthalten, zu verbessern; man behandelt letztere in ätherischer Lösung bei Anwesenheit von wenig Wasser mit Natriumamalgam. Es bilden sich Natriumverbindungen von Menthon und Menthol. Schüttelt man sie mit Wasser, so wird NaOH abgeschieden; durch neuerliche Behandlung der entwässerten ätherischen Lösung mit Natrium wird diese Umsetzung vollständig bewirkt, durch Erwärmen unterstützt man die Einwirkung des Natriums auf Menthol, wobei aus $2\,C_{10}H_{20}O + 2\,Na$, sich $2\,C_{10}H_{19}ONa + 2\,H$ bilden; der freigewordene Wasserstoff verwandelt das Menthonnatrium, $C_{10}H_{17}ONa + 2\,H$, in Mentholnatrium, $C_{10}H_{19}ONa$, das bei erneuertem Wasserzusatz wieder in Menthol und NaOH zerfällt.

Menthol lässt sich mit Thymol, ohne eine merkliche Durchfeuchtung bei 15° zu veranlassen, nicht mehr im Verhältnisse von 90 : 10 mischen; bei 5 Procenten Thymol erfolgt die Neigung zum Zerfliessen nur mehr im geringen Grade, alsbald aber bei der leichtesten Erwärmung. Bei Bereitung der Mentholstifte darf daher ein 5 Procent erreichender Zusatz von Thymol nicht verwendet werden. Ein Thymolgehalt in den Mentholstiften ist durch die für Thymol angegebenen Reactionen (pag. 305, und Bd. III, pag. 134) leicht nachzuweisen, weil dieselben durch Menthol nicht verhindert werden.

Oleum Santali.

Oleum Santali, Santelholzöl, ist blassgelblich bis gelb, dickflüssig, von angenehm ambraartigem Geruche; specifisches Gewicht 0·975; wird in der Kälte fast vollständig starr, siedet bei 300—340°, besteht aus Santalal, $C_{15}H_{26}O$, und Santalol, $C_{15}H_{24}O$.

Oleum Valerianae.

Oleum Valerianae, Baldrianöl, ist gelb, bräunlich, mit einem Stich in's Grüne, Geruch nach dem Alter verschieden, reagirt sauer, neigt zum Verharzen, polarisirt nach links; specifisches Gewicht 0·940—0·950; löst sich in der gleichen Menge 90procentigen Alkohols. Enthält etwa 20 Procente eines bei 150—160° siedenden Terpens, das ein krystallinisches Chlorhydrat bildet, ferner Verbindungen der Ameisensäure, Essigsäure und Valeriansäure mit dem Borneokampher, ferner Borneoläther, eine bei 285—290° und eine bei 205—215° siedende Flüssigkeit, die bei der Oxydation Laurineenkampher und fette Säuren liefert. Der Destillationsrückstand gibt über 300° erhitzt, eine geringe Menge eines blau gefärbten Oeles.

Baldrianöl in 20 Theilen Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 1 Theile concentrirter Schwefelsäure versetzt, gibt eine rothe, dann grünliche, auf Zusatz von 1 Theile Salpetersäure (1·20 specifisches Gewicht) prachtvoll violette oder blaue Färbung. Diese Reaction lässt sich selbst mit der Baldriantinctur hervorrufen. Auch Salpetersäure allein erzeugt eine vorübergehende blaue Färbung.

Camphora. Kampher. $C_{10}H_{16}O$. Moleculargewicht 152. Laurineenkampher. Japankampher.

Ueber die Gewinnung des Kamphers vergl. Bd. II.

Die Bezeichnung Kampher wird in doppelter Beziehung gebraucht. Man versteht darunter im Allgemeinen krystallinische Substanzen, welche sich aus ätherischen Oelen abscheiden — Stearoptene — die entweder mit dem aus Laurus Camphora gewonnenen Körper identisch sind oder doch demselben sehr nahe stehen; im Besonderen aber wird diese Bezeichnung schlechtweg auf die aus dem Kampherbaume, Cinnamomum Camphora, Laurus Camphora, abgeschiedene krystallinische Verbindung bezogen. Im Kampherbaume ist nebst dem krystallisirten Kampher auch eine flüssige Verbindung, Kampheröl, enthalten, das ein Gemisch eines bei 180° siedenden, mit dem Dipenten identischen Terpens, $C_{10}H_{16}$, mit anderen Terpenen — Pinen, Phellandren, einem Sesquiterpen, mit Safrol, Eugenol, Cineol, Terpineol (?) — ist, welche letztere die höheren siedenden Antheile des Kampheröls bilden und als schweres Kampheröl, specifisches Gewicht 0·960—0·970, technische Verwendung finden. Die bis 180° siedenden Terpene vom specifischen Gewicht 0·895—0·900 führen den Namen leichtes Kampheröl.

Eigenschaften.

Der Laurineenkampher bildet bei langsamer Sublimation oder Krystallisation aus Alkohol glänzende Krystalle des hexagonalen Systems oder durchscheinende, körnig krystallinische Massen vom specifischen Gewicht 0·993 bei 15°; bei 0° ist er etwas schwerer als Wasser, indem er bei dieser Temperatur langsam untersinkt. Er schmilzt bei 175° und siedet bei 204°, verdampft jedoch schon ziemlich rasch bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Zerreiben in einem Mörser backt er zusammen, lässt sich jedoch durch Befeuchten mit Aether oder Alkohol zu einem feinen Pulver zerreiben. In Wasser löst sich der Kampher wenig (1 : 1200). In Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig etc. ist derselbe leicht löslich. Die alkoholische Lösung wirkt rechts polarisirend; die Ablenkung nimmt rasch mit der Verdünnung ab. Mit Chloralhydrat oder mit Carbolsäure, Thymol, Menthol zusammengerieben tritt Verflüssigung der Mischung ein; dasselbe bewirken HCl, N_2O_4, SO_2. An der Luft, schneller beim Erwärmen entweichen die genannten gasförmigen Substanzen und es bleibt unveränderter Kampher als Rückstand.

Chemische Zusammensetzung.

Ueber die chemische Constitution des Kamphers gibt dessen Verhalten zu Hydroxylamin Aufschluss. Dieses hat die Eigenschaft, mit Aldehyden und Ketonen unter Wasserabspaltung Aldoxime zu bilden. Versetzt man eine alkoholische Kampherlösung mit concentrirter wässeriger Auflösung von salzsaurem Hydroxylamin, aus welcher man durch Soda das Hydroxylamin frei macht, und fügt man hierauf der alkalischen Flüssigkeit Alkohol zu, bis sie sich klärt, lässt sie eine Woche stehen, destillirt man hierauf den Alkohol ab und schüttelt den Rückstand mit Aether, so nimmt dieser Camphoroxim, $C_{10}H_{16}N(OH)$, auf, das man durch Weingeist in farblosen, kampherartig riecheuden, bei 115° schmelzenden Nadeln erhält und das in alkoholischer Lösung durch Natrium in eine flüchtige Base, Camphylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$, durch Kochen mit Acetylchlorid in Campholensäurenitril, $C_{10}H_{15}CN$, verwandelt wird. Da anderseits der Borneokampher durch Oxydation in Laurineenkampfer und dieser durch nascirenden Wasserstoff in Borneokampher überführt wird, also zwischen beiden Reactionsverhältnisse hervortreten, wie zwischen secundären Alkoholen und Ketonen, so dürfte der Laurineenkampher zu den ketonartigen Verbindungen zu zählen und ihm daher die Formel $C_8H_{14}COCH_2$ zu geben sein.

Derivate.

Destillirt man eine Lösung von Kampher in Chloroform mit Brom, so bildet sich Monobromkampher, $C_{10}H_{15}BrO$, der beim Erwärmen mit Salpetersäure eine krystallisirende Bromnitroverbindung, $C_{10}H_{14}Br(NO_2)O$, bildet, aus welcher durch alkoholische Kalilösung Nitrokampher, $C_{10}H_{15}(NO_2)O$, und aus diesem durch Natriumamalgam Amidokampher, $C_0H_{15}(NH_{12})O$, erhalten wird. Wird Kampher

am Rückflusskühler längere Zeit mit $^1/_5$ Jod erhitzt und destillirt man dann, bis das Thermometer 170° zeigt, ab, so bleibt im Rückstande Carvacrol.

Concentrirte kalte Salpetersäure löst den Kampher, Wasser scheidet letzteren unverändert ab, wenn keine Temperatursteigerung stattfand; in der Wärme findet eine tiefer greifende Zersetzung statt: es wird unter Entwicklung von SO_2 Camphoron, $C_9H_{14}O$, und Cymol, $C_{10}H_{14}$, gebildet.

Bei der Destillation des Kamphers mit Salpetersäure von 1·37 specifischen Gewichtes erhält man eine flüssige, durch Wasser zerlegbare Verbindung. Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure wird Kamphersäure, $C_8H_{14}(COOH)_2$ und Camphoronsäure, $C_9H_{12}O_5$, gebildet. Mit Chromsäure oxydirt, erhält man gleichfalls diese beiden Säuren, zugleich auch Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$. Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung behandelt, gibt der Kampher gleichfalls Kampher- und Camphoronsäure nebst Fettsäuren, Oxalsäure und CO_2.

Der Borneokampher, Borneol, $C_{10}H_{17}OH$ $((C_8H_{14}CH_2)CHOH))$ ist dem Japankampher sehr ähnlich, riecht kampher- und zugleich auch pfefferartig, schmilzt bei 199° und siedet bei 212°, ist leichter als Wasser, wird durch Salpetersäure zunächst in Laurineenkampher oxydirt, bildet mit organischen Säuren Aether, mit PCl_5 oder rauchender Salzsäure behandelt, Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt, Borneen, $C_{16}H_{16}$.

Harze. Resinae.

Die Harze sind vorwiegend Producte höher organisirter, zumeist tropischer Gewächse, in welchen sie neben ätherischen Oelen oft auch mit Gummi vermischt vorkommen. Sie enthalten nebst Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff häufig in den Verhältnissen, in welchen diese Elemente auch in den ätherischen Oelen auftreten. Ein Theil der Harze scheint in naher Beziehung zu den ätherischen Oelen zu stehen, welche durch Sauerstoffaufnahme verdicken und den Charakter harziger Körper annehmen. Demungeachtet ist es bisher noch nicht gelungen, aus ätherischen Oelen ein natürlich vorkommendes Harz oder umgekehrt aus einem Pflanzenharz ein natürliches ätherisches Oel herzustellen.

Die natürlichen Harze sind amorph, in reinem Zustande farb-, geruch- und geschmacklos, der eigenartige Geruch und Geschmack, sowie die Farbe der natürlichen Harze sind durch Beimengungen bedingt. Ihr specifisches Gewicht schwankt zwischen 0·9 und 1·3, manche erweichen schon unter 100°, andere schmelzen erst über 300°. Sie sind nicht flüchtig. In Wasser sind sie unlöslich, geben aber Gummi, Pflanzenschleim und andere Beimengungen ab. Alkohol löst viele Harze schon in der Kälte, andere erst in der Wärme, manche sind in demselben unlöslich. Lösungsmittel für die Harze sind: Aether, Chloroform, Benzol, Terpentinöl und andere ätherische Oele, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Alkalien und Ammoniak. Mit letzteren bilden die Harze seifenartige Verbindungen, die wie gewöhnliche Seifen schäumen, aber keinen Seifenleim bilden, jedoch durch Chlornatrium ausgesalzen werden. Auch mit vielen anderen Metalloxyden bilden Harze Verbindungen. Einige Harze verhalten sich völlig indifferent.

Schmelzende Alkalien wirken auf die Harze verschieden ein; die Harze der Abietineen, Mastix, Olibanum, Damar, Sandarac werden kaum angegriffen, andere werden unter Bildung aromatischer Verbindungen und von Fettsäuren zerlegt, so Guajak, Benzoë, Myrrhe, Aloë, Drachenblut, Asant, die Harze der Umbelliferen. Als Zersetzungsproducte treten unter anderen auf: Resorcin, Brenzkatechin, Phloroglucin, Orcin, Benzoësäure, Protocatechu-, Paroxybenzoësäure etc.

Concentrirte Schwefelsäure löst viele Harze in der Kälte ohne Zersetzung, beim Erhitzen tritt Verkohlung ein. Salpetersäure bildet Nitroproducte, Pikrinsäure, Terephtalsäure, Isophtalsäure etc. Chlor und Brom zersetzen viele Harze.

Die natürlichen Harze sind Gemenge; je nach den Körpern, die man durch verschiedene Lösungsmittel auszieht, unterscheidet man dieselben mit den Buchstaben des griechischen Alphabets α-, β-, γ-Harze, nach der physikalischen Beschaffenheit werden sie in Weichharze, Balsame, Hartharze, Gummi und Schleimharze, fossile Harze unterschieden.

Da bei vielen Harzen die chemische Natur noch wenig ermittelt ist und dieselben vorwiegend in pharmacognostischer Beziehung, Bd. II, erörtert werden, sollen im Folgenden nur die in chemischer Richtung besser erforschten eine Besprechung finden.

Terebinthina communis. Terpentin. Terebinthina Veneta. Terebinthina laricina. Lärchenterpentin.

Der aus verschiedenen Pinusarten, insbesondere aus der Föhre, durch bis zum Splinte gemachte Einschnitte oder Risse ausfliessende Harzsaft liefert, in Töpfen oder anderartig gesammelt, den gemeinen Terpentin; er ist eine dickflüssige, zähe Masse, von eigenartigem Geruche und bitterlichem Geschmacke, meist gelblicher oder gelblichweisser Farbe. Bei längerem Stehen scheidet er sich in eine untere weisse, körnige Schichte und in eine obere klare, dunkler gefärbte, fluorescirende, dickflüssige Masse, die hauptsächlich aus Terpentinöl besteht, wogegen die körnige Schichte im österreichischen und amerikanischen Terpentin im Wesentlichen aus der im Colophonium enthaltenen Abietinsäure, im französischen Terpentin aus Pimarsäure bestehen dürfte. In Folge dieses Säuregehaltes besitzt die alkoholische Terpentinlösung eine saure Reaction, und erhärten die Terpentine mit Baryum- und Calciumhydrat, sowie mit Magnesia. Mit Wasser geschüttelt, gibt der Terpentin geringe Mengen von Bitterstoff, Ameisensäure und Bernsteinsäure ab.

Der Terpentin besteht aus 60—80 Theilen Harz, 20—30 Theilen Terpentinöl und 5—10 Theilen Wasser.

Venetianischer Terpentin.

Der venetianische Terpentin unterscheidet sich vom gemeinen Terpentin durch seinen angenehmeren Geruch, durch beinahe vollständige Klarheit, er scheidet auch bei langem Stehen keinen Absatz aus, trocknet in dünner Schichte zu einem durchsichtigen Firniss ein, er ist frei von Wasser, enthält 15—20 Procente eines ätherischen Oeles, das bei 157° der Hauptmasse nach abdestillirt, linksdrehend wirkt und mit dem Terpentinöl im Wesentlichen übereinstimmt; die 85 Procente betragende harzige Substanz besteht aus Pininsäure, die nicht krystallisirbar ist und die Zusammensetzung des Colophoniums besitzt.

Colophonium. Geigenharz.

Das Colophonium ist das vom Wasser und ätherischen Oel durch längeres Erhitzen vollständig befreite Harz und wird vorzüglich aus dem von Pinus australis und Pinus taeda gewonnenen Terpentin dargestellt.

Das Colophonium bildet je nach dem Grade der Erhitzung, welche beim Abdestilliren des Terpentinöls stattfand, eine blassgelbe oder braungelbe, spröde, glasglänzende Masse, vom specifischen Gewicht 1·07—1·08, die bei 80° erweicht, bei 90—100°, bisweilen erst bei 120—130° schmilzt, bei 150° anfängt, sich zu zersetzen. Es löst sich in 90 procentigem Weingeist, bei 20° in 8, bei 60° in 1 Theile, noch leichter im absoluten Alkohol, in Aether, Chloroform, Eisessig, theilweise in Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther und in Benzin. Die Lösung im absoluten Alkohol reagirt neutral, im wasserhältigen sauer. Mit Kali- und Natronlauge bildet es Harzseifen.

Das Colophonium besteht fast vollständig aus einem amorphen Körper, von dem es unentschieden ist, ob er Abietinsäureanhydrid oder amorphe Abietinsäure ist; die nicht saure Reaction im absoluten Alkohol und das Auftreten der sauren

Reaction im wässerigen Weingeist spricht für die erstere Annahme. Uebergiesst man zerstossenes Colophonium mit 70 procentigem Alkohol, so zerfällt es zu einem sandigen Krystallpulver von Abietinsäure.

Durch oxydirende Agentien, Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat wird das Colophonium angegriffen, es werden theils aromatische Säuren, Isophtalsäure, Terebinsäure, Trimelithsäure, $C_6H_3(COOH)_3$, theils Fettsäuren gebildet. Am eingreifendsten wirkt Kaliumpermanganat, welches das Colophonium zu CO_2, Ameisensäure und Essigsäure oxydirt.

Bei der trockenen Destillation bilden sich zahlreiche Producte. Der flüchtigere Antheil des flüssigen Destillates wird als Harzessig, Harzspiritus bezeichnet; er besteht aus einem Gemische von Kohlenwasserstoffen der Paraffin- und Olefingruppe neben aromatischen Verbindungen und Terpenen. Der höher siedende Antheil, das Harzöl, besteht aus höher siedenden Terpenen und aus festen, nicht näher bekannten Körpern und besitzt eine starke Fluorescenz. Im rohen Destillationsproducte sind überdies zahlreiche Glieder der Fettsäurereihe und Abietinsäure enthalten.

Abietinsäure. Die Abietinsäure, $C_{44}H_{64}O_5$ ($C_{40}H_{54}O_4$?), wird beim Behandeln des Colophoniums mit 70 procent. Weingeist in reichlichster Menge erhalten und bildet weisse, lockere, aus feinen Krystallblättchen bestehende Massen, lässt sich aus heissem Alkohol durch Zusatz von Wasser umkrystallisiren, und auch durch Einleiten von HCl in die alkoholische Colophoniumlösung krystallinisch erhalten. Der Schmelzpunkt der Abietinsäure ist nicht genau festzustellen. Die gewonnene krystallinische Masse zeigt je nach der Darstellung die Schmelztemperatur 139—165°. Natriumamalgam bildet Hydroabietinsäure, $C_{44}H_{66}O_5$. Durch Einleiten von trockenem HCl in die alkoholische Abietinsäurelösung scheiden sich Krystalle von Sylvinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, aus, während die amorphe Sylvinolsäure, $C_{34}H_{36}O_4$ (?), in Lösung bleibt. Die Sylvinsäure fungirt als zweibasische Säure, ihre Salze, die mit Alkalien ausgenommen, sind in Wasser unlöslich. Die Pimarsäure ist mit der Abietinsäure identisch.

Galipot. Das Fichtenharz, Resina Pini, Galipot. Der erhärtete Harzsaft von Pinusarten, insbesondere von der Fichte, bildet anfangs klebrige, allmälig spröde werdende, amorphe Stücke von weisslicher oder gelblicher Farbe und terpentinartigem Geruche, aus denen durch Umschmelzen mit Wasser und Coliren das sogenannte weisse Pech, Pix alba, gewonnen wird, das sich vom gemeinen Fichtenharz nur durch einen geringeren Gehalt von Terpentinöl, grösseren Wassergehalt und Reinheit unterscheidet. Das aus Westfrankreich als Galipot in den Handel gebrachte Harz von Pinus Pinaster zeigt krystallinische Beschaffenheit und einen balsamischen Geruch, enthält amorphe Pininsäure, krystallinische Pimarsäuren, Terpentinöl und Wasser. Durch Umschmelzen mit Wasser und Coliren wird das Galipot in burgundisches Pech Resina pini burgundica überführt, das dem weissen Pech im Wesentlichen entspricht. Als gekochter Terpentin kommt ein dem burgundischen Pech sehr ähnliches Product in den Handel, das bei der Terpentinölgewinnung durch Destillation des Terpentins mit Wasser als Rückstand bleibt.

Resina Guajaci. Guajakharz.

Das Guajakharz wird aus dem Kernholz von Guajacum officinale durch Ausschmelzen oder Auskochen gewonnen. Es bildet dunkelgrüne bis braunschwarze, spröde Massen, riecht schwach nach Benzoë, schmeckt scharf, löst sich in Alkalien, in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton. Die alkoholische Lösung reagirt schwach sauer, oxydirende Körper färben diese Lösung schön blau, desgleichen Mundschleim, Eiter, frische Schnittflächen von Wurzeln und Knollen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Guajak mit rother Farbe, Wasser fällt daraus einen violetten Niederschlag. Zusatz von Weingeist erzeugt eine blaugrüne Färbung. Das Guajakharz enthält 70 Procente amorpher Guajakonsäure, $C_{19}H_{20}O_6$, 10·5 Procente krystallisirte Guajakharzsäure, $C_{20}H_{26}O_4$, etwa 10 Procente amorphes Guajakharz, $C_{20}H_{12}O_6$, nebst-

dem Gummi, Guajakgelb, Aschenbestandtheile. Die Guajakonsäure wird durch oxydirende Substanzen blau gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat werden aus dem Guajakharze flüchtige Fettsäuren, Protocatechusäure etc. gebildet.

Resina Jalapae. Jalapenharz.

Die Pharmacopoe gibt für dieses Präparat eine im Ganzen recht zweckmässige Bereitungsvorschrift, nur kann das mühsame Zerschneiden der Jalapenwurzel unterbleiben, weil sich die macerirten Knollen hinterher leicht im Mörser mit der Keule zerquetschen lassen, ebenso ist ein völliges Austrocknen der macerirten Knollen vor der Behandlung mit Alkohol nicht nöthig, weil das Harz auch im verdünnteren Weingeist zur Lösung kommt.

Das Jalapenharz stellt eine graubraune, leicht zerreibliche, auf dem Bruche glänzende Masse dar, die im wasserhältigen Zustande schon unter 100° vollkommen trocknet, gegen 150° schmilzt, einen eigenthümlich schwachen Geruch und widerlich kratzenden Geschmack besitzt, sauer reagirt. Es löst sich leicht in Weingeist, ist unlöslich in Chloroform, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und, aus den Knollen von Ipomaea purga dargestellt, auch in Aether. Von Essigsäure, Kali- und Natronlauge, von Barytwasser wird es leicht und vollständig, von Ammoniak langsamer gelöst. Aus den alkalischen Lösungen wird durch Säuren keine Fällung bewirkt. Das Jalapenharz besteht im Wesentlichen aus dem Glycoside Convolvulin, $C_{31}H_{50}O_{16}$, dem kleine Mengen Jalapin, $C_{34}H_{56}O_{16}$, beigemengt sind.

Spaltungsproducte. Convolvulin.

Das Convolvulin lässt sich durch Behandeln des Harzes mit heissem Aether, in welchem das Jalapin sich löst, und dann durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser rein darstellen. Es ist eine farblose, geruch- und geschmacklose, in Wasser, Chloroform, Aether unlösliche harzartige Masse, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön rother Farbe löst, durch Salpetersäure zersetzt und durch concentrirte Salzsäure in Zucker und Convolvulinol, $C_{13}H_{24}O_3$, gespalten wird.

Behandelt man das Convolvulin (oder das Jalapenharz) mit wässerigen Alkalien oder Ammoniak, so geht es in Convolvulinsäuresalze über, aus $C_{31}H_{50}O_{16}$ + KOH + H_2O wird $C_{31}H_{53}KO_{18}$. Aus dem Blei- oder Barytsalz lässt sich die Convolvulinsäure durch Zerlegung mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure rein darstellen, und durch überschüssige Säuren oder Emulsin gleichfalls in Zucker und Convolvulinol spalten.

Jalapin.

Das Jalapenharz des Handels wird häufig aus der stengligen Jalapawurzel, Ipomaea orizabensis, dargestellt, welche ein dem Convolvulin ganz ähnliches, jedoch arzneilich schwächer wirkendes Glycosid, das Jalapin, enthält, sich vom Convolvulin aber durch seine Löslichkeit in Aether und Chloroform unterscheidet. Das officinelle Jalapenharz scheint bisweilen in den Jalapenknollen in geringerer Menge enthalten zu sein und wäre daher erst dann zu beanstanden, wenn es mehr als 1 Procent an Aether lösliches Harz abgibt. Die Pharmacopoe schreibt keine Reinigung mit Aether vor, wesshalb geringe Beimengungen von Jalapin nicht zu beanstanden sein dürften.

Zu dem Prüfungsverfahren der Pharmacopoe (vgl. Bd. III, pag. 176) ist nur zu bemerken, dass die Beimengung fremder Harze leicht nachweisbar ist, indem dieselben aus der alkalischen Lösung durch Säuren sofort gefällt werden, während bei reinem Jalapenharz weder aus alkalischer noch aus ammoniakaler Lösung durch Säuren eine Fällung bewirkt wird, indem die Convolvulinsäure sowohl als das Convolvulinol in Wasser löslich sind. Die Lösung in Ammoniak wird durch Erwärmen im Wasserbade im verschlossenen Proberohr wesentlich beschleunigt. Die ammoniakale Lösung muss dünnflüssig sein, darf beim Eindampfen nicht gelatiniren. Aether oder Chloroform sollen höchstens $^1/_{10}$ des Jalapenharzes lösen, weil der Jalapingehalt des echten

Harzes 1 Procent nicht erreicht und 10—18 Procente Jalapenharz als Ausbeute erhalten werden.

Balsamum Copaïvae. Copaïvabalsam.

Der Copaïvabalsam wird, ähnlich wie der Terpentin, aus den angebohrten oder angehauenen Stämmen verschiedener Copaïferaarten gewonnen, und die verschiedenen Handelssorten enthalten, ähnlich den Terpentinen, je nach den Copaïferaarten, von welchen sie gewonnen werden, sowohl in ihren physikalischen wie in ihren chemischen Eigenschaften beträchtliche Abweichungen; sie enthalten 40 bis 60 Procente, und manche Sorten noch weit mehr eines den Sesquiterpenen angehörigen ätherischen Oeles nebst Harz. Das specifische Gewicht der Copaïvasorten liegt zwischen 0·93 bis 0·995; ihr Geruch und Geschmack ist eigenthümlich aromatisch, scharf gewürzhaft. Die Consistenz ist wechselnd; der Parabalsam ist farblos, sehr dünnflüssig, der westindische und der Maracaïbobalsam gelblich bis bräunlich, dickflüssig. In absolutem Alkohol, Aether, Petroleumäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Essigäther ist er in allen Verhältnissen mischbar. Von 90 procentigem Alkohol werden $1^1/_2$ Theile zur Lösung erfordert, weiterer Alkoholzusatz bewirkt Trübung, noch weiterer Zusatz bis zu 10—20 Theilen wieder Klärung. Der Balsam ist optisch activ, je nach der Handelssorte bald rechts-, bald linksdrehend.

Das Copaïvaöl wird durch Destillation mit Wasser aus dem Balsam abgeschieden; es hat das specifische Gewicht 0·88—0·91 und besteht im Wesentlichen aus einem bei 250—260° siedenden Terpen der Formel $C_{15}H_{24}$, löst sich in reinem Aether und in Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen, in 2·5—3 Theilen absolutem, in 25 Theilen 90 procentigem Alkohol. Es bildet mit HCl krystallinische Verbindungen; das aus dem Gurjunbalsam abgeschiedene, sehr ähnliche Oel geht mit HCl keine krystallinische Verbindung ein.

Das vom Copaïvaöle durch Destillation getrennte Harz zeigt gleichfalls verschiedene Eigenschaften und Zusammensetzung. Es ist ein Gemenge eines krystallisirbaren Körpers, der Copaïvasäure, $C_{20}H_{30}O_2$, und eines amorphen sauren Harzes. 1 Theil gebrannte, mit etwas Wasser angefeuchtete Magnesia gibt mit 10 Theilen Balsam eine seifenartige, allmälig plastisch werdende Masse; ähnlich verhält sich Kalk. Mit nicht zu concentrirter Kalilauge, auch mit Ammoniak liefert der Copaïvabalsam klare Mischungen, welche durch 90 procentigen Alkohol nicht getrübt werden. Einige Copaïvasorten geben indess mit Ammoniak keine klare Mischung. Die Copaïvasäure, $C_{20}H_{30}O_2$, lässt sich durch Ammoniak aus dem Copaïvabalsam abscheiden, auch aus dem vom ätherischen Oele befreiten Harze durch Ausziehen mit Alkohol gewinnen und durch Umkrystallisiren reinigen; sie schmilzt bei 131°, ist eine einbasische Säure; aus dem Parabalsam scheidet sich ein krystallinischer Absatz von Oxycopaïvasäure, $C_{20}H_{28}O_3$, aus, die bei 120° schmilzt. Im Maracaïbobalsam ist Metacopaïvasäure, $C_{22}H_{34}O_4$, enthalten, die erst bei 206° schmilzt und mit der im Gurjunbalsam enthaltenen Säure identisch sein dürfte. Das amorphe Harz ist wenig untersucht.

Gurjunbalsam. Der Gurjunbalsam ist dickflüssiger, trüber, von grünlicher Fluorescenz, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff vollständig, in Alkohol, Aether, Petroleumäther, Benzol, Eisessig unvollständig löslich. Gibt mit Ammoniak eine Emulsion, wird mit Magnesia nicht fest. Eine Lösung des Balsams in Schwefelkohlenstoff (1 : 20) mit wenigen Tropfen eines erkalteten Gemisches aus gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure gibt eine schön rothviolette Färbung. Die Anwesenheit von Copaïvabalsam hindert die Reaction nicht.

Prüfung. Die österreichische Pharmacopoe lässt alle Copaïvasorten zum arzneilichen Gebrauche zu, die deutsche gibt den dickflüssigeren Sorten mit höherem specifischen Gewichte den Vorzug. In Bezug auf die Prüfung desselben (vergl. Bd. III, pag. 38) sei noch bemerkt, dass zugesetzte fette Oele — Ricinusöl — beim vorsichtigen Ver-

dunsten einer Probe keinen spröden, zerreiblichen, sondern einen klebrigen, schmierigen Rückstand hinterlassen. Terpentin und Terpentinöl geben sich zu erkennen, wenn etwa 50 Gramme des Balsams mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen werden. Das übergegangene Oel muss, getrocknet der Rectification unterworfen, einen 200° übersteigenden Siedepunkt zeigen.

Uebrigens kann auch analog wie bei Prüfung der Fette mittelst Titrirung die Anwesenheit von Beimengungen, wenn diese aus Säureanhydriden (Colophonium) oder aus zusammengesetzte Aether enthaltenden Harzen bestehen, aufgedeckt werden. Löst man 1 Gramm Copaïvabalsam in 20 Theilen Alkohol, setzt einige Tropfen Phenolphtaleïn und dann Zehntel-Normalnatronlauge zu, bis Rothfärbung eintritt, so sind die im Balsam vorhandenen Harzsäuren gesättigt. Setzt man sodann 10 Cubikcentimeter Zehntel-Normalnatronlauge und nöthigenfalls zur Herstellung einer klaren Lösung absoluten Alkohol zu und erwärmt eine Viertelstunde lang im Wasserbade, so ergibt die Rücktitrirung mit Zehntel-Normalsäure die Anwesenheit genannter Zusätze, wenn weniger als 10 Cubikcentimeter Normalsäure zur Neutralisation erfordert wurden.

Balsamum Peruvianum. Perubalsam.

Der Harzsaft von Toluifera Pereirae wird aus den von der Rinde entblössten Stämmen durch eigenthümliche Proceduren gesammelt und durch Auskochen mit Wasser oder auch durch Auspressen gewonnen. Er zeichnet sich durch den angenehm vanilleartigen Geruch aus, ist braun, roth bis tief dunkelbraun, trocknet nicht an der Luft ein, klebt nicht, lässt sich auch nicht ohne Zersetzung destilliren. Specifisches Gewicht bei 15° 1·133—1·145°. Er enthält kein ätherisches Oel.

Durch Schütteln mit Wasser geht eine geringe Menge Zimmtsäure in Lösung. In Aether, in Fetten und ätherischen Oelen löst sich der Perubalsam nur theilweise, dagegen ist er in absolutem Alkohol, in Amylalkohol und in Chloroform klar löslich. Mit der gleichen Gewichtsmenge 90 procentigen Weingeistes ist er klar mischbar; ein weiterer Zusatz veranlasst eine Abscheidung von Harz, welches jedoch, wenn der Alkohol 6—7 Theile beträgt, sich fast vollständig löst. 3 Theile Perubalsam mischen sich klar mit 1 Theil Schwefelkohlenstoff; werden dieser Lösung 8 weitere Theile Schwefelkohlenstoff zugesetzt, so scheidet sich ein braunschwarzes Harz, das mehr als $^1/_3$ des angewendeten Balsams beträgt, aus. Die Schwefelkohlenstofflösung ist schwach bräunlich gefärbt und fluorescirt nicht. Durch Petroleumäther werden bei wiederholten Auszügen bis 60 Procente gelöst; nach dem Verdunsten der nahezu farblosen Lösung bleibt eine blassgelbe, ölige, angenehm riechende Flüssigkeit zurück, die aus zimmtsaurem Benzylalkohol, Cinnamëin, besteht.

Der Perubalsam enthält bis 60 Procente Cinnamëin, 8—10 Procente Benzoësäure, etwa 30 Procente Harz, das beim Schmelzen mit Kalihydrat nebst Benzoësäure hauptsächlich Protocatechusäure, bei der trockenen Destillation Benzoësäure, Toluol und Styrol liefert. Nebstdem sind im Perubalsam geringe Mengen von benzoësaurem Benzyläther, von Vanillin, Styrol und Styracin vorhanden. Beim Zerlegen des rohen Cinnamëins mit Kalilauge werden etwa 20 Procente Benzylalkohol (Peruvin) abgeschieden.

Zu dem von der Pharmacopoe (Bd. III, pag. 38) geforderten Verhalten Untersuchung. wäre nur zu erwähnen, dass die Handelssorten beim Destilliren mit Wasserdampf häufig ein Destillat geben, auf dem vereinzelte Oeltropfen schwimmen, und dass Balsamsorten vom specifischen Gewichte 1·15—1·16 nur mehr selten sich im Handel finden. Eine Beimischung von Fetten und ätherischen Oelen oder von Alkohol, auch von Colophonium, setzt das specifische Gewicht herab.

Die bei Untersuchung der Fette und Wachsarten angewendeten Titremethoden, Ermittlung der Säure- und der Aetherzahl können gleichfalls bei Prüfung des Perubalsams herangezogen werden. Die Säurezahl des Perubalsams schwankt zwischen 17·7 und 36·7, die Aetherzahl zwischen 212 und 255·5. Bestimmte Regelmässig-

keiten im Verhältnisse von Säure und Aetherzahl scheinen nicht zu bestehen. Die Verseifungszahl des Balsams schwankt zwischen 241 und 285 und geht nicht unter 240 herab.

Wird echter Perubalsam (3—5 Tropfen) mit 2—3 Cubikcentimeter Salmiakgeist geschüttelt, so entsteht unter Bildung eines bald zusammenfallenden Schaumes eine emulsionartige Flüssigkeit, die auch nach tagelangem Stehen dünnflüssig bleibt. Bei einem nur 5 Procente betragenden Zusatze von Colophonium vergehen Stunden, ehe die Mischung zu einem dicken Gallertklumpen gesteht, aber es entsteht ein dichter Schaum, der nach der Menge von Colophonium eine bis mehrere Stunden stehen bleibt; bei 20 Procenten nimmt der Schaum das mehrfache Volumen ein und die Mischung erstarrt in $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde zu einer so steifen Gallerte, dass sie auch beim Umwenden des Reagensglases nicht ausfliesst.

2 Theile Perubalsam mit 1 Theil Aetzkalk, der mit einigen Tropfen Alkohol befeuchtet ist, im Wasserbade verrieben, geben ein weiches, nicht erhärtendes, knetbares Gemenge, bei Anwesenheit von Copaïvabalsam, Colophonium, Storax; durch Benzoë erhärtet die Mischung.

Balsamum Tolutanum. Tolubalsam.

Fliesst aus den Einschnitten in den Stamm von Myroxylon toluiferum aus und wird in ähnlicher Art wie der Copaïvabalsam gewonnen. Er verliert bei längerer Aufbewahrung seine terpentinartige Consistenz und wird in eine feste Harzmasse verwandelt. Er löst sich leicht in 90 procentigem Alkohol, in Chloroform, Aceton, nur theilweise in Aether und ist in Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther unlöslich. Kali- und Natronlauge lösen ihn gleichfalls. Seine Bestandtheile sind freie Benzoësäure und Zimmtsäure, Benzylalkohol und die Benzyläther der beiden genannten Säuren, wenig (etwa 1 Procent) eines bei 160—170° siedenden mit den Wasserdämpfen flüchtigen Terpens, $C_{10}H_{16}$ — Tolen — und Harze von bisher noch wenig bekannter Beschaffenheit, denen man die Formeln $C_{18}H_{19}O_4$ und $C_{20}H_{20}O_5$ gegeben hat. Ersteres schmilzt bei 60° und ist in Alkohol und Aether leicht löslich, letzteres schmilzt oberhalb 100° und ist in Alkohol und Aether unlöslich.

Styrax liquidus. Flüssiger Storax.

Als Arzneimittel steht auch der flüssige Storax, Styrax liquidus, in Verwendung. Er besteht aus einem wechselnden Gemenge von Harz und Zimmtsäureäthern verschiedener alkoholartiger Verbindungen, worunter neben dem Zimmtsäure-Phenylpropyläther, $6_6H_5(C_3H_6)C_9H_7O_2$, das Styracin (zimmtsaures Styryl), $C_9H_9C_9H_7O_2$, vorwiegt, geringere Mengen sind vom zimmtsauren Aethyläther, vom Aethylvanillin, einem wohlriechenden Oele, $C_{10}H_{16}O$, vorhanden. In beträchtlichster Menge sind zwei isomere, alkoholartige Körper, α- und β-Storesin, $C_{35}H_{58}O_3$, und die Natriumverbindung derselben, $C_{35}H_{57}O_3Na$, im Styrax enthalten. Von dem auch synthetisch darstellbaren Kohlenwasserstoffe, Styrol, C_8H_8 oder $C_6H_5CH = CH_2$ (Vinylbenzol, Cinnamol), dessen Derivate zum Benzol in denselben Beziehungen stehen, wie die Acrylderivate zu den correspondirenden Fettkörpern, sind nur 1—2 Procente im Storax enthalten.

Der flüssige Storax enthält meist noch 10—20 Procente Wasser nebst 10 bis 20 Procente Verunreinigungen, die in 90 procentigem Alkohol unlöslich sind und bei einer guten Handelswaare nach dem Auflösen in Alkohol nicht mehr betragen sollen, als soviel, dass 10 Theile Storax, in 15 Theilen Alkohol gelöst, nach dem Filtriren und Eindampfen der Lösung noch 7 Theile eines honigdicken Rückstandes liefern, der in Schwefelkohlenstoff und in Aether bis auf wenige Flocken eine klare Lösung gibt. Die alkoholische Lösung des Storax reagirt sauer. In Petroleumäther und Terpentinöl ist er nur theilweise löslich.

Die Pharmacopoe schreibt vor, den Storax vor der Verwendung durch Auflösen desselben in der halben Gewichtsmenge Benzol zu lösen und das Filtrat durch Verdampfen vom Benzol zu befreien. Diese Vorschrift ist auch in der deutschen Pharmacopoe enthalten. Da jedoch das Präparat bei dieser Behandlung häufig einen unangenehmen Beigeruch erhält, so wird empfohlen, die Reinigung mittelst Alkohols (am zweckmässigsten höchst concentrirten, etwa von 95 Procenten) vorzunehmen, die Lösung durch Erwärmen zu fördern und vor der Filtration zum Absetzen einige Zeit hinzustellen.

Bei Prüfung des Tolubalsams wie des Storax empfiehlt sich auch die Ermittlung der Säure- und Esterzahl; es lässt sich damit eine Fälschung mit solchen Balsamen oder Harzen ermitteln, die eine nur geringe oder gar keine Esterzahl besitzen, so insbesondere mit venetianischem Terpentin. Nach Kremel's einschlägigen Bestimmungen beträgt die Säurezahl für den Tolubalsam 100—127, für den Storax im ungereinigten Zustande 47·6, im gereinigten 61·0. Die Esterzahl beim Tolubalsam 26·7—58·7, beim Storax 31·9 beziehungsweise 76. E. Dietrich erhielt für den naturellen Tolubalsam als Säurezahlen bei drei Proben 126, 121, 124·1, als Esterzahlen 55·0, 60·6 und 49·0, für den gereinigten Tolubalsam 158·6 und 154·0 als Säurezahl und 14·0 und 32·6 als Esterzahl. Für rohen Storax bei sechs Proben zwischen 64·4 und 87·0 fallende Säure und 87·0 und 162·4 fallende Esterzahlen. Im Spiritus werden zwischen 56·4 und 74·04 Procente gelöst. Der im Spiritus wenigst lösliche Storax gab die höchste Säure- und Esterzahl. Prüfung.

Sachregister zum ersten Bande.

(Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.)

A.

F.

G.

H.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

